

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-315551

(P2003-315551A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト*(参考) |
|--------------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 2 B 5/30 | | G 0 2 B 5/30 | 2 H 0 4 9 |
| G 0 2 F 1/1335 | 5 1 0 | G 0 2 F 1/1335 | 5 1 0 2 H 0 9 1 |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 29 頁)

(21)出願番号 特願2002-126422(P2002-126422)

(22)出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 橋本 斉和

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 直井 隆

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 偏光板およびそれを用いた画像表示装置

(57)【要約】

【課題】 長期経時中および高温経時中に発生する密着不良や偏光度の低下が軽減された偏光板を提供する。

【解決手段】 偏光膜と、前記偏光膜の一方の面上にレターデーションが105nm以上300nm以下の延伸フィルムと、前記偏光膜の他方の面上に飽和ノルボルネン系フィルムとを有する偏光板である。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏光膜と、前記偏光膜の一方の面上にレターデーションが105nm以上300nm以下の延伸フィルムと、前記偏光膜の他方の面上に飽和ノルボルネン系樹脂フィルムとを有する偏光板。

【請求項2】 請求項1に記載の偏光板を備えた画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置等の画像表示装置に用いられる偏光板、およびそれを用いた画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は、一般に、液晶セル、偏光板、反射板またはバックライトなどで構成されている。偏光板は、通常のTN型液晶の場合、液晶セルの両面に配置される。偏光板は、入射光を互いに直交する2つの偏光成分に分け、その一方のみを通過させ、他の成分を吸収または分散させる働きを有している。例えば、TN型液晶の場合、2枚の偏光膜の吸収軸を直交位または平行位に組み合わせ、その間にねじれ配向させた液晶セルを挟んで構成すると、印加電圧の有無によって光の透過、不透過が切換えられ、直交位と平行位の透過光の濃度比によりパターンが表示される。したがって、偏光度と透過率の高い偏光膜ほど性能が良好である。

【0003】偏光板は、薄膜の偏光膜が使用され、耐久性や機械的強度を確保するため、その両面に各種フィルムからなる保護層が接着剤により積層されている。最近の液晶表示装置では、ほとんどの場合、透明な高分子フィルムを一定方向に分子配列し、ミセルの隙間に2色性物質を吸着させた偏光膜が使用されている。このような偏光膜の代表例としては、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記）・ヨウ素系、PVA・染料系、PVA・ポリビニレン系などのPVC系偏光膜、あるいはポリエーテル系偏光膜などが挙げられる。これらの偏光膜の多くは機械的強度が弱く、しかも熱や水分によって収縮したり、偏光機能が低下し易いため、偏光膜の両側には通常、保護層が設けられている。この保護層には、複屈折がないこと、透過率が高いこと、耐熱性・耐吸湿性が良好で、機械的強度が高いこと、温度・湿度の変化による収縮率が小さいこと、表面が平滑で、解像度が高いこと、粘着剤との密着性が良好であること、外観性に優れていることなどの性能が要求される。従来、偏光膜の保護層としては、低複屈折性と外観性の良好なセルローストリアセテート（TAC）の溶液流延フィルムが主に使用されていた。

【0004】しかし、TACフィルムは水蒸気透過性が高く、これを保護層とする偏光板は、高温高湿での耐久性に乏しいという問題があった。これを解決する手法として、特開2001-324616号公報に偏光膜の両

2

側に保護フィルムとして防湿性の高い飽和ノルボルネン系フィルムを貼合せた偏光板が提案されている。しかし、この偏光板を実際に液晶表示装置に用いたところ、長期経時中および高温経時中に密着不良や表示むらが発現することが判明し、改良が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、長期経時中および高温経時中に生じる密着不良および偏光度の低下が軽減された偏光板を提供することを課題とする。また、本発明は、画像表示装置、特に液晶表示装置に適用した場合に、長期経時または高温経時によって偏光板に起因して生じる表示むらを軽減し得る偏光板を提供することを課題とする。さらに本発明は、長期経時または高温経時によって偏光板に起因して生じる表示むらが軽減された画像表示装置を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は鋭意検討を重ねた結果、PVA系フィルムなどを延伸して作製される偏光膜が、高温経時および長期間の経時により、延伸方向に大きな収縮応力を発現し、このことが長期経時中および高温経時中に発生する密着不良や偏光度の低下の原因であるとの知見を得た。この収縮応力は、残留歪みを回復しようとすることに起因する。この知見に基づいてさらに検討を重ねた結果、長期経時中および高温経時中に発生する密着不良や偏光度の低下は、所定のレターデーションを有する延伸フィルムおよび飽和ノルボルネン系樹脂フィルムで、偏光膜を挟持することによって軽減し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0007】上記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

(1) 偏光膜と、前記偏光膜の一方の面上にレターデーションが105nm以上300nm以下の延伸フィルムと、前記偏光膜の他方の面上に飽和ノルボルネン系フィルムとを有する偏光板。

(2) 前記延伸フィルムが、少なくとも1軸に延伸されたセルロースアセテートフィルムからなる(1)に記載の偏光板。

(3) 前記偏光膜、前記延伸フィルムおよび前記飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを直接貼合せた(1)または(2)に記載の偏光板。

(4) 前記延伸フィルムの延伸軸と、前記偏光膜の透過軸とのなす角が実質的に45°である(1)～(3)のいずれかに記載の偏光板。

【0008】(5) 前記延伸フィルムの波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が105nm<Re550≤330nmであり、波長450nm、550nm、650nmで測定したレターデーション値Re450、Re550、Re650の比がそれぞれ0.5<Re450/Re550<0.98、および

(3)

3

1. $0.1 < Re650 / Re550 < 1.35$ の関係を満足する (1) ~ (4) に記載の偏光板。

(6) 延伸フィルムの、面内の延伸軸方向の屈折率 n_x 、面内の延伸軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z とした場合、 NZ 値 = $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が 1.1 を越え 3 以下であることを特徴とする (1) ~ (5) に記載の偏光板。

【0009】 (7) 前記延伸フィルムが、延伸前のフィルムの幅を W 、延伸間距離を L としたときに、 $0.3 \leq L / W \leq 2$ で延伸されてなる (1) ~ (6) のいずれかに記載の偏光板。

(8) 前記延伸フィルムが、含水率 2% 以上 10% 以下で、延伸倍率 1.1 倍以上 2 倍以下で延伸されてなる

(1) ~ (7) のいずれかに記載の偏光板。

(9) 前記延伸フィルムが、酢化度 57.0 ~ 62.5% であるセルロースアセテートと、前記セルロースアセテート 100 質量部に対して、少なくとも 2 つの芳香族環を有する芳香族化合物を 0.01 ~ 10 質量部含む

(1) ~ (8) のいずれかに記載の偏光板。

(10) 前記偏光膜が、長手方向 (MD) に対し 45° をなす方向に透過軸を有する (1) ~ (9) のいずれかに記載の偏光板。

(11) 円偏光板である (1) ~ (10) のいずれかに記載の偏光板。

【0010】 (12) (1) ~ (11) のいずれかに記載の偏光板を備えた画像表示装置。

(13) 液晶表示装置である (12) に記載の画像表示装置。

(14) 反射型液晶表示装置である (12) に記載の画像表示装置。

(15) (1) ~ (11) のいずれかに記載の偏光板を用いたタッチパネル。

【0011】 なお、本発明においては、PVA フィルム等を延伸し偏光特性を付与したものを「偏光膜」と表現し、これに少なくとも 1 枚のフィルムを張り合わせたものを「偏光板」と表現して区別する。また、レターデーションは特に断らない限り、波長 550 nm におけるレターデーションをいうものとする。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の偏光板は、偏光膜と、前記偏光膜の一方の面上に延伸フィルムと、前記偏光膜の他方の面上に飽和ノルボルネン系樹脂フィルムとを有する。本発明では、延伸フィルムと、飽和ノルボルネン系フィルムとで偏光膜を挟持することによって、長期経時中および高温経時中に発現する偏光膜の収縮応力を緩和し、それに起因して発生する密着不良および偏光度の低下を軽減している。前記延伸フィルムが、偏光膜の収縮応力を緩和可能な程度に延伸されているか否かの目安として、レターデーションを利用することができる。本発明では、

4

前記延伸フィルムのレターデーションは、105 nm 以上 300 nm 以下であり、より好ましくは 115 nm 以上 200 nm 以下であり、さらに好ましくは 125 nm 以上 180 nm 以下である。

【0013】 本発明の偏光板の好ましい実施形態は、前記延伸フィルムとして、セルロースアセテートフィルムの延伸フィルムを有する偏光板である。偏光板は、一般的に、偏光膜の両面に溶剤に溶解させた接着剤等を塗布し、これをフィルムで挟み込んだ後、乾燥して作製する。高湿での耐性を改良する目的で、偏光膜の両面に防湿性の高いフィルム（例えば、飽和ノルボルネン系樹脂のフィルム）を用いると、乾燥時に充分に乾燥することができず、密着不良を発現し易い。本実施の形態の様に、偏光膜の一方の面に飽和ノルボルネンフィルムを、他方の面に防湿性の小さいセルロースアセテートフィルムを積層することにより、乾燥中の溶剤が揮発し易く、密着力がより改善される。

【0014】 本実施の形態の偏光板は、前記飽和ノルボルネン系樹脂フィルムおよび延伸フィルム以外のフィルム等を備えていてもよく、例えば、下記の積層構造を有するものが挙げられる。中でも、積層構造 A が好ましい。即ち、偏光膜の上に直接飽和ノルボルネン系フィルムと延伸セルロースアセテートフィルムを貼り合わせた構造が好ましい。これにより、偏光膜の収縮応力等を、延伸フィルムに直接伝達でき、効率がよい上、層数の増加に起因する工程の複雑化、光線透過性の低下を回避できる。

【0015】 積層構造 A：飽和ノルボルネン系フィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム

30 積層構造 B：飽和ノルボルネン系フィルム／偏光膜／未延伸セルロースアセテートフィルム／延伸セルロースアセテートフィルム

積層構造 C：飽和ノルボルネン系フィルム／未延伸セルロースアセテートフィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム

積層構造 D：未延伸セルロースアセテートフィルム／飽和ノルボルネン系フィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム

積層構造 E：飽和ノルボルネン系フィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム／未延伸セルロースアセテートフィルム

積層構造 F：飽和ノルボルネン系フィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム／飽和ノルボルネン系フィルム

積層構造 G：飽和ノルボルネン系フィルム／延伸セルロースアセテートフィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム

50 積層構造 H：延伸セルロースアセテートフィルム／飽和ノルボルネン系フィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム

(4)

5

積層構造 I : 飽和ノルボルネン系フィルム／延伸セルロースアセテートフィルム／偏光膜／延伸セルロースアセテートフィルム

積層構造 J : 飽和ノルボルネン系フィルム／偏光膜／飽和ノルボルネン系フィルム／延伸セルロースアセテートフィルム

【0016】また、本発明の偏光板の他の好ましい実施形態は、前記延伸フィルムの延伸軸と、前記偏光膜の透過軸とのなす角が実質的に45°である偏光板である。偏光膜は、通常、PVA系フィルムなどを延伸して作製されるが、このPVA系フィルムは高温において大きな収縮応力を発現する。これは、残留歪みを回復しようとするに起因する。この応力に対抗するために、偏光膜の延伸方向（透過軸方向）とは異なる方向に収縮応力を有するフィルムを組み合わせることが好ましい。通常、延伸したポリマーフィルムは、高温において収縮しようとするため、延伸方向に大きな収縮応力が発現する。このため、この延伸フィルムの延伸方向と偏光膜の吸収軸とは直交させた方が好ましい。即ち、偏光膜の収縮の反作用として発現する直交方向（TD）の膨張を、この延伸フィルムの収縮によって抑制することができるからである。一方、延伸フィルムは、延伸方向に最も高い弾性率を有する。このため、この延伸フィルムの延伸方向と偏光膜の吸収軸は平行にしたほうが、より効率的に偏光膜の収縮応力に抗することができる。本実施の形態では、延伸フィルムを、偏光膜の透過軸に対して、その延伸軸が45°をなす角度で積層することにより、上述した透過軸に対して直交および平行に延伸軸を配置する双方のメリットを得ている。

【0017】以下、本発明に用いられる偏光膜、飽和ノルボルネン系樹脂フィルム、および延伸フィルムに使用可能な各材料、および各フィルムの製造例について説明する。

（偏光膜）本発明の偏光板に使用可能な偏光膜については特に限定されず、ヨウ素系偏光膜、2色性染料を用いる染料系偏光膜、およびポリエーテル系偏光膜等、いずれも使用することができる。中でも、ポリビニルアルコール系フィルムからなるヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜が好ましい。本発明では、長手方向（MD）に対し透過軸が45度の偏光膜を用いるのが好ましい。偏光膜が、長手方向（MD）に対し45°に吸収軸を有するものを用いると、延伸フィルムと偏光膜をロールツーロールで貼合せて、前記好ましい実施形態である、延伸フィルムの延伸軸と、偏光膜の透過軸とのなす角が実質的に45°である偏光板を容易に作製することができる。即ち、長手方向に延伸された偏光膜および延伸フィルムを用いて、前記偏光板を作製しようとする、偏光膜または延伸フィルムをロールから一度切り出した後、45°ずらして重ね合わせる必要があり、操作が煩雑にある。これに対し、上記の様な、長手方向（MD）に対し透過軸が

6

45度の偏光膜を用いると、上記の様に、延伸フィルムと偏光膜をロールツーロールで貼合せて、容易に作製することができる。このような偏光膜は特開2001-343525号公報、特開2002-48918号公報に記載の方法に従い作製することができる。

【0018】長手方向（MD）に対し透過軸が45度の偏光膜は、具体的には、以下の方法により製造することができる。一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L1及び偏光膜のもう一端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L2と、2つの実質的な保持解除点の距離Wが、下記式（A）を満たし、かつ偏光膜の支持性を保ち、揮発分率が5%以上の状態を存在させて延伸した後、収縮させながら揮発分率を低下させることで製造することができる。

$$\text{式 (A)} \quad |L2 - L1| > 0.4W$$

【0019】図1に斜め延伸により45°に配向が傾斜した偏光膜を作製する装置の概略平面図を示す。（a）が原反フィルムを矢印（イ）方向に導入する工程、

（b）が幅方向延伸工程、（c）が延伸フィルムを次工程に（ハ）方向に送る工程である。フィルムは（イ）の方向から連続的に導入され、上流側から見て左側の保持手段にB1点で初めて保持される。この時点ではいまだ一方のフィルム端は保持されておらず、幅方向に張力は発生しない。つまり、B1点は実質保持開始点にはあたらない。実質保持開始点はフィルム両端が初めて保持される点で定義し、これはより下流側の保持開始点A1と、A1から導入側フィルムの中心線21に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡23と交わる点C1の2点で示される。この点を起点とし、両端の保持手段を実質的に等速度で搬送すると、単位時間ごとにA1はA2, A3...Anと移動し、C1は同様にC2, C3...Cnに移動する。つまり同時点に基準となる保持手段が通過する点AnとCnを結ぶ直線が、その時点での延伸方向となる。図2のようにAnはCnに対し次第に遅れてゆくため、延伸方向は、搬送方向垂直から徐々に傾斜していく。実質保持解除点は、より上流で保持手段から離脱するCx点と、Cxから次工程へ送られるフィルムの中心線22に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡14または24と交わる点Ayの2点で定義される。最終的な延伸方向の角度は、実質的な延伸工程の終点での左右保持手段の行程差Ay-Ax（すなわち|L1-L2|）と、実質出口幅Ay-Cx（すなわちW）の比率で決まる。ここで、延伸方向が次工程への搬送方向に対しなす傾斜角θは

$$\tan \theta = (Ay - Cx) / (Ay - Ax)$$

$$\text{すなわち} \quad \tan \theta = |L1 - L2| / W \text{ で表される。}$$

図の上側のフィルム端は、Ay点の後も28まで保持されるが、もう一端が保持されていないため新たな幅方向延伸は発生せず、28は実質保持解除点ではない。

(5)

7

【0020】以上のように、実質保持開始点とは左右各々の保持手段への単純な噛み込み点ではなく、より下流側の噛み込み点を一点とし、いま一点は左右の実質保持開始点を結ぶ直線が、保持工程に導入されるフィルムの中心線と略直交するものとして定義されるものである。同様に実質保持解除点とは、より上流側の離脱点を一点とし、いま一点は左右の実質保持解除点を結ぶ直線が、次工程に送り出されるフィルムの中心線と略直交するものとして定義されるものである。略直交とは、フィルムの中心線と左右の実質保持開始点、あるいは実質保持解除点を結ぶ直線が、 $90 \pm 0.5^\circ$ であることを表す。

【0021】テンター方式の延伸機を用いて左右の行程差を付けようとする場合、レール長などの機械的制約により、しばしば導入側からみて左右保持手段に初めて保持される位置、あるいは次工程側から見て左右保持手段から離脱する位置に前後差が生ずるが、上で定義する実質保持開始点～実質保持解除点間の行程が上記式(1)の関係を満たしていれば、任意の前後差を付けることができる。

【0022】上記において、得られる延伸フィルムにおける配向軸の傾斜角度は、(c)工程の出口幅Wと、実質的左右保持手段の行程差 $|L1-L2|$ の比率で制御、調整することができる。偏光板、位相差膜ではしばしば長手方向に対し 45° 配向したフィルムが求められるが、 45° に近い配向角を得るためには、 $0.9W < |L1-L2| < 1.1W$ であることが望ましく、 $0.97W < |L1-L2| < 1.03W$ であることがさらに好ましい。

【0023】前記偏光膜の厚みは $5\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ がより好ましく、 $12\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0024】(飽和ノルボルネン系樹脂フィルム) 本発明に使用可能な飽和ノルボルネン系樹脂フィルムとしては、例えば、(1)ノルボルネン系モノマーの開環

(共)重合体を、必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行った後に、水素添加した樹脂、(2)ノルボルネン系モノマーを付加型重合させた樹脂、(3)ノルボルネン系モノマーとエチレンや α -オレフィンなどのオレフィン系モノマーと付加型共重合させた樹脂などからなるフィルムが挙げられる。前記飽和ノルボルネン系モノマーの重合および水素添加は、常法により行することができる。

【0025】前記ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等、これらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタ

8

ヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、およびハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラヒドリンデン等との付加物；シクロペンタジエンの3~4量体、例えば、4,9:5,8-ジメタノ-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4,11:5,10:6,9-トリメタノ-3a,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a,11,11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン；等が挙げられる。

【0026】前記ノルボルネン系モノマーとともに、本発明の目的を損なわない範囲内において、開環重合可能な他のシクロオレフィン類を併用することができる。このようなシクロオレフィンの具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロオクテン、5,6-ジヒドロジシクロペンタジエンなどのごとき反応性の二重結合を1個有する化合物が例示される。本発明で使用する飽和ノルボルネン系樹脂は、トルエン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)法で測定した数平均分子量が通常25,000~100,000、好ましくは30,000~80,000、より好ましくは35,000~70,000の範囲のものである。数平均分子量が小さ過ぎると物理的強度が劣り、大き過ぎると成形の際の操作性が悪くなる。また、前記飽和ノルボルネン樹脂のガラス転位温度(Tg)は $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $115^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ であるのがより好ましく、 $130^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ であるのがさらに好ましい。

【0027】前記熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂としては、ノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加体を用いる場合、水素添加率は、耐熱劣化性および耐光劣化性などの観点から、通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上である。熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、透明性、耐熱性、耐湿性、物理的強度、粘着剤との密着性、粘着剤に対する耐久性等に優れている。厚み $25\mu\text{m}$ のシートで、吸湿性は通常

(6)

9

0.05%以下、好ましくは0.01%以下、水蒸気透過度が25℃、相対湿度90%の環境下で20g/m²・24hr以下のものが容易に得ることができる。また、その光弾性係数が小さいため、外力がかかったり、残留応力があってもレターデーションへの影響が小さく、光学的に均一なフィルムの製造に好適である。その光弾性係数は、 $3 \sim 9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ であるのが好ましい。

【0028】本発明で用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂には、所望により、フェノール系やリン系などの老化防止剤、耐電防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を添加してもよい。特に、液晶は、通常、紫外線により劣化するので、他に紫外線防護フィルターを積層するなどの防護手段を取らない場合は、紫外線吸収剤を添加することが好ましい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、アクリルニトリル系紫外線吸収剤などを用いることができ、それらの中でもベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、添加量は、通常10～100,000ppm、好ましくは100～10,000ppmである。また、溶液流延法によりシートを作製する場合は、表面粗さを小さくするため、レベリング剤の添加が好ましい。レベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性のよいものが好ましく、添加量は、通常5～50,000ppm、好ましくは10～20,000ppmである。

【0029】本発明において使用可能な飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、上記飽和ノルボルネン系樹脂を、フィルム状に製膜したものである。製膜方法としては、溶液流延法および溶融製膜法が好ましい。

【0030】まず、溶液流延法による飽和ノルボルネン系樹脂の製造例について説明する。溶液流延法では、上記飽和ノルボルネン系樹脂を溶媒に溶解し、樹脂溶液を調製する。前記溶媒は、25℃において固形分濃度10質量%以上に均一に溶解できる溶媒が好ましい。このような溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、トリメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、クロロベンゼン等が挙げられ、その中でもキシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジオキソランが好ましい。また、これらの溶媒に、シクロヘキサン、クロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフランやジオキサン等の環状エーテル、あるいはn-ヘキサンやn-オクタン等の直鎖の炭化水素等を含有させてもよい。これらの条件を良好に満たすものとしては、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤、ジクロロメタン、ジオキソランを50%以上含有するものがある。

【0031】前記樹脂溶液中の樹脂濃度は、通常5～6

10

0質量%、好ましくは10～50質量%、より好ましくは20～45質量%である。樹脂の濃度が低すぎると粘度が低いのでシートの厚さの調整が困難であり、濃度が高すぎると粘度が高いため製膜性が悪く、また、外観性のよいフィルムが得られない。

【0032】樹脂溶液を流延する条件等については特に限定されず、通常の溶液流延法の条件を参考に行うことができる。具体的には、樹脂溶液をバーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイフ、メーア・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて、ポリエチレンテレフタレートなどの耐熱材料、スチールベルト、金属箔などの平板またはロール上に流延して、製膜することができる。その後、流延膜を乾燥して、残留溶媒濃度2質量%以下とするのが好ましい。残留溶媒濃度が高すぎると耐熱性が悪く、また、高温環境下での使用において、残留していた溶媒が蒸発し、周囲に悪影響を与えたり、変形の原因となったりする。

【0033】フィルム中の残留溶媒量を2質量%以下にするには、通常、2段階に分けて乾燥することが好ましい。まず、第1の乾燥工程では、流延膜を平板またはロール上で30～100℃、好ましくは40～80℃の温度範囲で加熱して乾燥し、残留溶媒濃度を10質量%以下、好ましくは5質量%以下まで低下させる。前記第1の乾燥工程では、比較的低い前記温度範囲で乾燥することによって、溶媒の揮発に際し、シートが発泡するのを抑制しつつ乾燥を実施することができる。次に、第2の乾燥工程では、平板またはロールから剥離したフィルムを、室温から60℃以上、好ましくは70℃～樹脂のガラス転移温度(T_g)までの温度範囲で加熱して乾燥し、残留溶媒濃度を2質量%以下、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下まで低下させる。前記第2の乾燥工程では、前記温度範囲で乾燥することによって、発泡を抑制しつつ、乾燥を促進することができる。また、前記第1の乾燥工程の後、フィルムを平板またはロールから剥離し、第2の乾燥工程を実施してもよいし、または、前記第1の乾燥工程の後、一旦冷却してからフィルムを平板またはロールから剥離し、第2の乾燥工程を実施してもよい。

【0034】次に、溶融製膜法による飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの製造例について説明する。溶融製膜法では、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。中でも、Tダイを用いた溶融押出法が好ましい。溶融成膜法の条件については、同程度のガラス転移温度(T_g)を有する光学材料を製造する際に用いられる一般的な条件と同様である。例えば、Tダイを用いる溶融押出法では、樹脂温度240～300℃程度で、引き取りロールの温度を100～150℃程度の比較的高温として、樹脂シートを徐冷できる条件を選択することが好ましい。また、製造されるフィルムの表面に、ダイ

(7)

11

ライン等による表面欠陥が生じる場合があるが、これを軽減するためには、ダイとして滞留部が極力少なくなるような構造を用いるのが好ましく、あた、ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いるのが好ましい。

【0035】本発明に用いる前記飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは、厚みは、40～300 μ mが好ましく、50～250 μ mがより好ましく、60～200 μ mがさらに好ましい。製膜幅は0.5m～4mが好ましく、0.7m～3mがより好ましく、1m～2.5mがさらに好ましい。前記飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの光線透過性は、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

【0036】(延伸フィルム) 本発明では、レターデーションが105nm以上300nm以下のフィルムを用いる。延伸フィルムとしては、延伸により一層弾性率を高くすることができる結晶性ポリマーを用いるのが好ましい。飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの延伸フィルムを用いることもできるが、飽和ノルボルネン系樹脂は非晶性ポリマーであるので、延伸により弾性率が増加し難い。そのため、本発明では、偏光膜の他方の面に積層するフィルムは、飽和ノルボルネン系樹脂フィルム以外の延伸フィルムを用いるのが好ましい。

【0037】前記延伸フィルムとしては、セルロースアセテートからなるフィルムを用いるのが好ましい。前記セルロースアセテートとしては、トリアセチルセルロースおよびジアセチルセルロースが好ましい。特に、酢化度が57.0～62.5%が好ましく、58.0～62%がより好ましく、59.0～61.5%がさらに好ましい。酢化度が前記範囲であると、十分な透湿量を確保することができる。なお、酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。

【0038】本発明に使用するセルロースアセテートの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるMw/Mn

(Mwは重量分子量、Mnは数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的には、Mw/Mnが1.0～1.7であることが好ましく、1.3～1.65であることがさらに好ましく、1.4～1.6であることが最も好ましい。

【0039】前記延伸フィルムは、セルロースアセテート以外のポリマーを含有していてもよい。前記セルロースアセテート以外のポリマーの含有量は、50質量%未満が好ましい。前記セルロースアセテート以外のポリマーとしては、セルロースの低級脂肪酸エステルが挙げられる。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、3(セルロースプロピオネート)または4(セルロースブチレート)であることが好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロ

12

ースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。

【0040】また、前記延伸フィルムには、種々の目的で、種々の添加剤を含有させることができる。前記延伸フィルムには、レターデーションを調整するために、レターデーション調整剤を含有させることができる。前記レターデーション調整剤は、230～360nmの波長領域に最大吸収波長を有することが好ましく、一方、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0041】前記レターデーション調整剤としては、少なくとも2つの芳香族環を有する芳香族化合物が好ましい。この「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて芳香族性ヘテロ環を含む。前記芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。前記芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環であり、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環の具体例として、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。前記レターデーション調整剤として用いる化合物は、構造中に、これらの芳香族環を2～20個有しているのが好ましく、2～12個有しているのがより好ましく、2～6個有しているのが最も好ましい。また、レターデーション調整剤の分子量は、300～800であることが好ましい。

【0042】前記レターデーション調整剤として使用可能な芳香族化合物としては、下記(イ)板状化合物および(ロ)棒状化合物のいずれも好ましく、これらを単独で用いても、混合して用いてもよい。

(イ) 板状化合物

板状化合物は、2個以上の芳香族環を含むとともに、その2つの芳香族環の結合関係が、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。2つの芳香族環の結合関係は(a)～(c)のいずれでもよい。

【0043】(a)の縮合環(2つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン

(8)

13

環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサナンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

(b) の単結合で直結する態様では、2つの芳香族環の炭素原子間の単結合により直結しているのが好ましい。2以上の単結合で2つの芳香族環を結合して、2つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0044】(c) の連結基で結合する態様においても、2つの芳香族環の炭素原子が連結基によって結合しているのが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

- c 1 : $-CO-O-$
- c 2 : $-CO-NH-$
- c 3 : $-アルキレン-O-$
- c 4 : $-NH-CO-NH-$
- c 5 : $-NH-CO-O-$
- c 6 : $-O-CO-O-$
- c 7 : $-O-アルキレン-O-$
- c 8 : $-CO-アルケニレン-$
- c 9 : $-CO-アルケニレン-NH-$
- c 10 : $-CO-アルケニレン-O-$
- c 11 : $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$
- c 12 : $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$
- c 13 : $-O-CO-アルキレン-CO-O-$
- c 14 : $-NH-CO-アルケニレン-$
- c 15 : $-O-CO-アルケニレン-$

【0045】前記芳香族化合物が有する芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル

14

基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0046】前記アルキル基の炭素原子数は、1~8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基 (例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基) を有していてもよい。アルキル基の (置換アルキル基を含む) 例には、メチル、エチル、 n -ブチル、 n -ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。前記アルケニル基の炭素原子数は、2~8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。前記アルキニル基の炭素原子数は、2~8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0047】前記脂肪族アシル基の炭素原子数は、1~10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。前記脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1~10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。前記アルコキシ基の炭素原子数は、1~8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基 (例、アルコキシ基) を有していてもよい。アルコキシ基の (置換アルコキシ基を含む) 例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。前記アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2~10であることが好ましい。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2~10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0048】前記アルキルチオ基の炭素原子数は、1~12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。前記アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1~8であることが好ましい。前記アルキルスルホニル基の例

(9)

15

には、メタンスルホンルおよびエタンスルホンルが含まれる。前記脂肪族アミド基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。前記脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。前記脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。前記脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1～10であることが好ましい。前記脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジェチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。前記脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジェチルカルバモイルが含まれる。前記脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1～8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジェチルスルファモイルが含まれる。前記脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2～10であることが好ましい。前記脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。前記非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

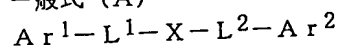
【0049】(ロ) 棒状化合物

前記レターデーション調整剤としては、250nmよりも短波長側に吸収極大を有する棒状化合物も好ましい。具体的には、少なくとも2つの芳香族環を有する棒状化合物が好ましく、熱力学的にもっとも安定な構造である、直線的な棒状化合物がより好ましい。化合物の最安定化構造については、結晶構造解析のほか分子軌道計算によって求めることができる。分子軌道計算ソフト

(WinMOPAC2000、富士通(株)製)を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。本明細書において、このような計算によって求められた分子構造において、分子構造の角度が140度以上である化合物を直線的な化合物といい、そのような構造の棒状化合物がレターデーション調整剤として好ましい。

【0050】前記直線的な棒状化合物としては、下記の一般式(A)で表される構造を有する化合物が好ましい。

一般式(A)



前記一般式(A)において、 Ar^1 および Ar^2 は各々独立して芳香族基を表し、 L^1 および L^2 は各々独立して、 $-OCO-$ 、アルキレン基またはアルキレンオキシ基を表し、Xは単結合、エチレン基、アセチレン基または1,4-シクロヘキシレン基を表す。さらに、前記一般式(A)において、 Ar^1 とXと Ar^2 のなす角度が140度以上であることが好ましい。

【0051】式中、 Ar^1 および Ar^2 は各々独立して芳

16

香族基を表す。前記芳香族環は、芳香族炭化水素環に加えて芳香族性ヘテロ環を含む。前記芳香族炭化水素環は6員環(すなわちベンゼン環)であることが特に好ましい。前記芳香族性ヘテロ環は一般には不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。前記芳香族性ヘテロ環は一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子または硫黄原子が特に好ましい。前記芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、および1,3,5-トリアジン環が含まれる。

【0052】前記芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環が好ましい。前記棒状化合物が有する芳香族環の数は2～20であることが好ましく、2～12であることがさらに好ましい。

【0053】前記棒状化合物が有する芳香族環は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子(具体的にはF, Cl, Br, I)、ヒドロキシ基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基(例えば、無置換のアミノ基、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、ブチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基など)、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基など)、スルファモイル基(例えば、無置換のスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基など)、ウレイド基(例えば、無置換のウレイド基、N-メチルウレイド基、N, N-ジメチルウレイド基、N, N, N'-トリメチルウレイド基など)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、tert-アミル基など)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基など)、アルキニル基(例えば、エチニル基、ブチニル基など)、アシル基(例えば、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウリル基など)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウリルオキシ基など)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、アルコ

(10)

17

キシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基など）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、ブトキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基など）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基など）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基など）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘプチルスルホニル基、オクチルスルホニル基など）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ブチリルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ラウリルアミノ基など）、非芳香族環状炭化水素基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基など）、非芳香族性複素環基（例えば、モルホリル基、ピラジニル基など）が挙げられる。

【0054】前記置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、が好ましく、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、前記芳香族*

18

*の置換基として挙げたものが好ましい。より好ましくは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキル基が挙げられる。

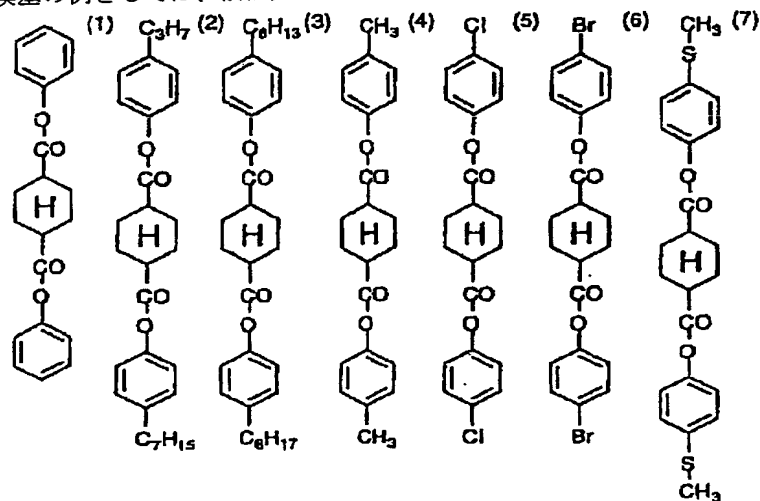
【0055】前記一般式 (A) において、 L^1 および L^2 は各々独立して、 $-OCO-$ 、アルキレン基またはアルキレンオキシ基を表す。前記アルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基などが挙げられる。前記アルキレンオキシ基としては、メチレンオキシ、エチレンオキシ、トリプロピレンオキシ基などが挙げられる。 L^1 および L^2 として好ましくは、アルキレンオキシ基または $-OCO-$ である。

【0056】前記一般式 (A) において、X は単結合、エチレン基、アセチレン基または 1, 4-シクロヘキシレン基を表す。X は、好ましくはエチレン基、アセチレン基または 1, 4-シクロヘキシレン基を表し、より好ましくはアセチレン基または trans-1, 4-シクロヘキシレン基を表す。前記一般式 (A) において、 L^1-X-L^2 で表される部分構造のうち、好ましくは、trans-1, 4-シクロヘキサンジカルボニルオキシ、trans-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、アセチレンジカルボン酸残基である。

【0057】以下に、前記一般式 (A) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】

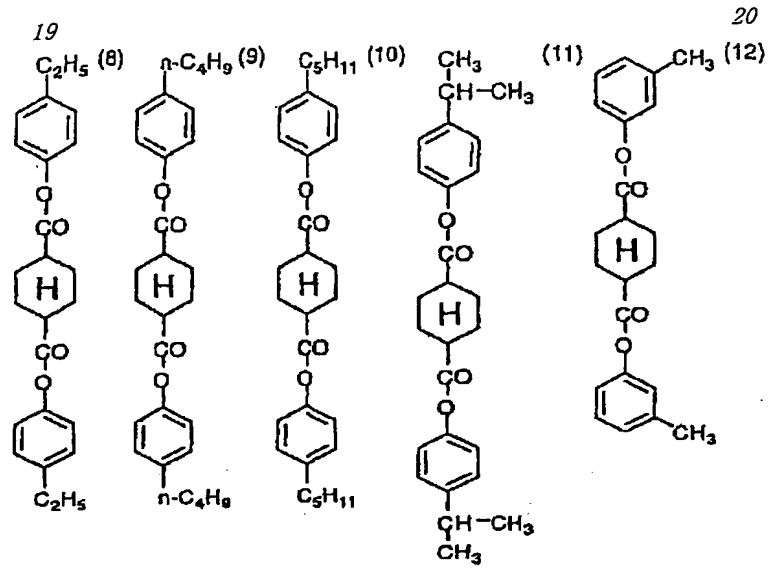
【化1】



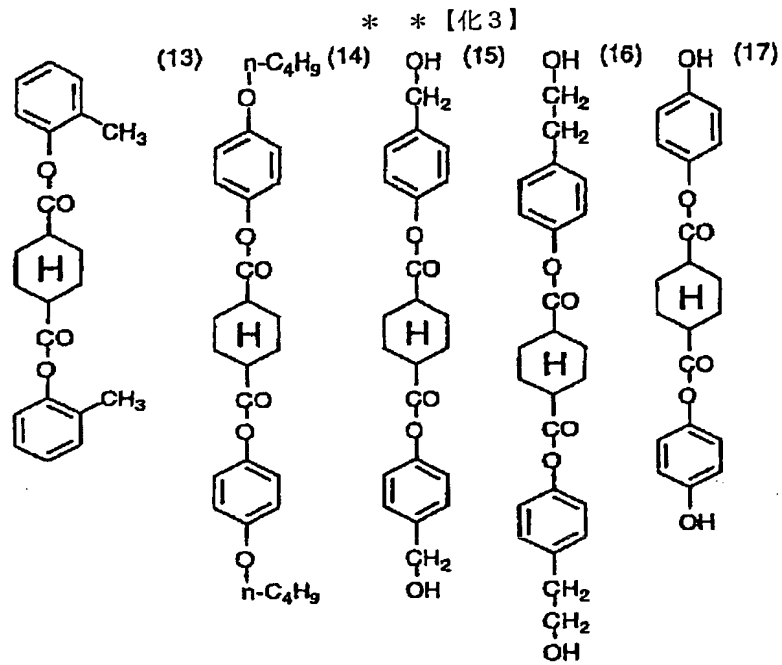
【0059】

【化2】

(11)



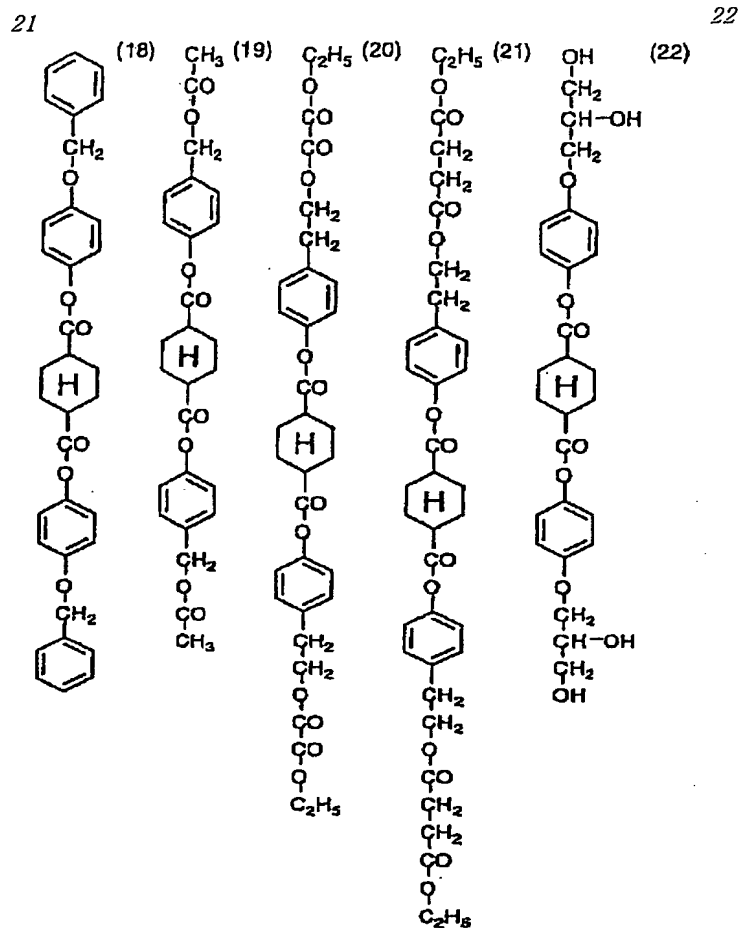
【0060】



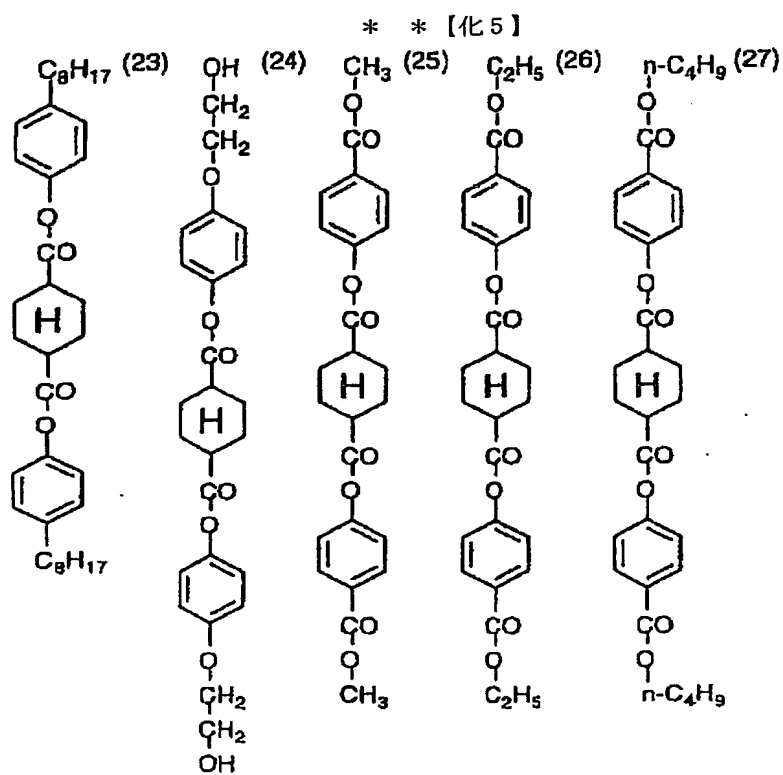
【0061】

【化4】

(12)



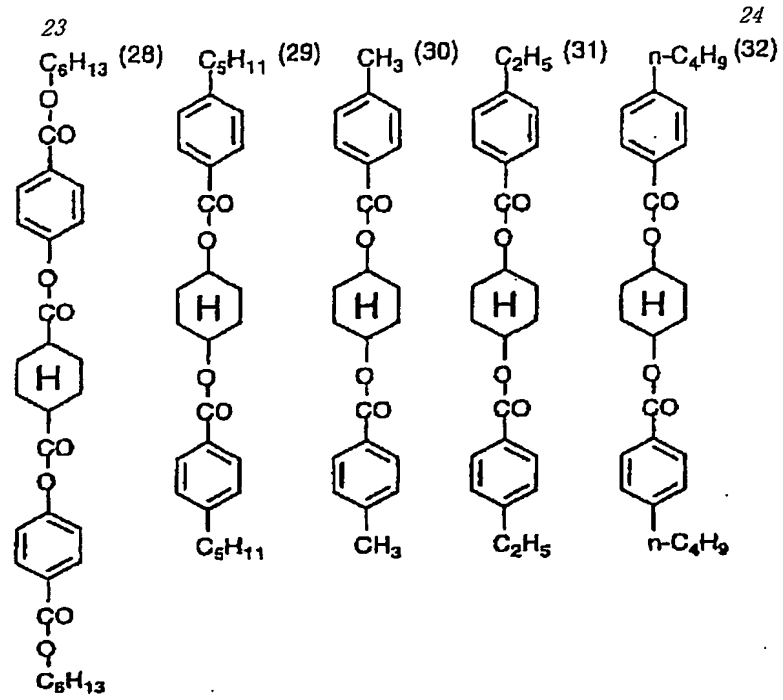
[0062]



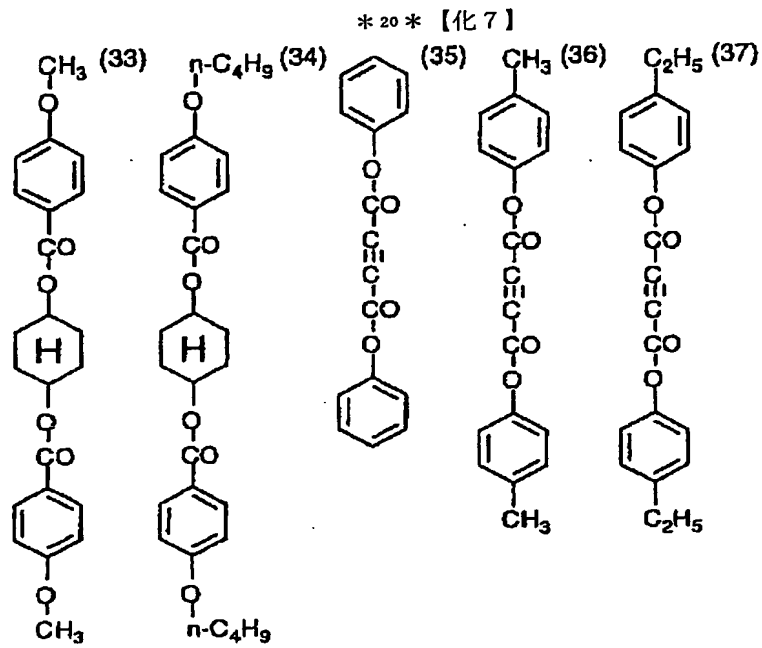
[0063]

[化6]

(13)



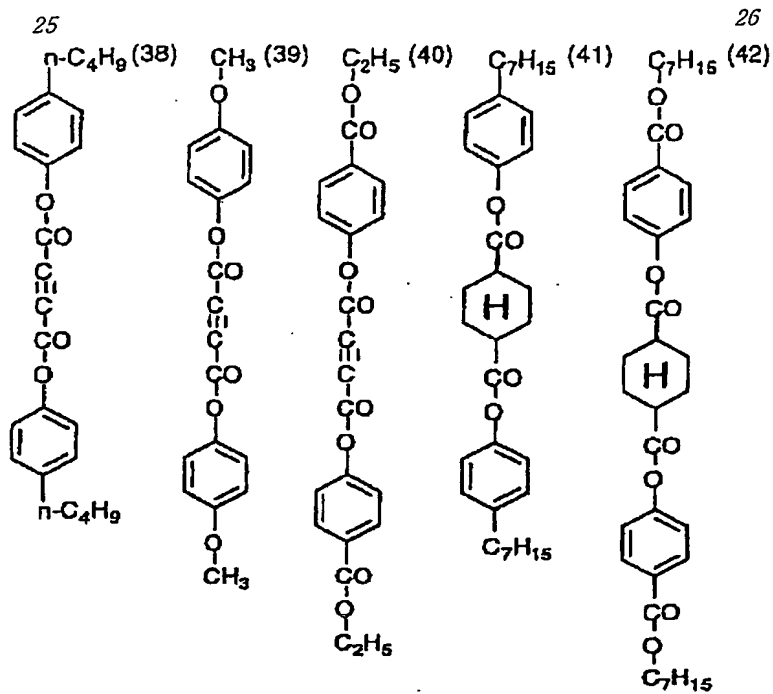
【0064】



【0065】

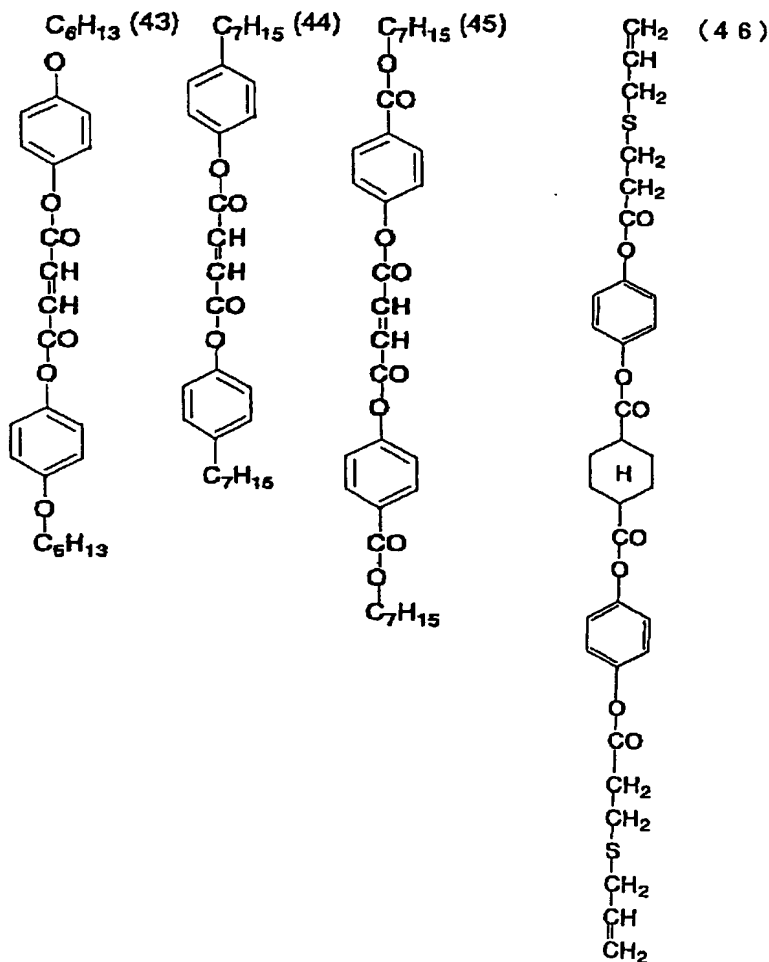
【化 8】

(14)



【0066】

* 20 * 【化9】



【0067】これらの化合物は文献既知の合成方法に準
 じて合成できる。例えば、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 5

3巻、229ページ（1979年）；同89巻、93ページ（1
 982年）；同145巻、111ページ（1987年）；同17

(15)

27

0巻、43ページ(1989年); J. Am. Chem. Soc., 113巻、1349ページ(1991年); 同118巻、5346ページ(1996年); 同92巻、1582ページ(1970年); J. Org. Chem., 40巻、420ページ(1975年); Tetrahedron, 48巻16号、3437ページ(1992年); などに合成方法が記載されている。これらの化合物は、単独で用いても、2種類上の化合物を混合して用いてもよい。

【0068】前記レターデーション調整剤として、2つの芳香族環を有する芳香族化合物を用いると、レターデーション値が一定では無く、波長に応じてレターデーションが勾配しているフィルムが得られるので好ましい(レターデーションの勾配については後述する)。前記芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01~10質量部添加するのが好ましく、0.1~8質量部添加するのがより好ましく、1~7質量部添加するのがさらに好ましい。

【0069】前記延伸フィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。前記可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、 α -アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)および α -アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の好ましい添加量は、フィルムの材料に応じて異なるが、例えば、セルロースアセテートフィルム中に添加する場合、セルロースアセテートの量に対して0.1~25質量%であることが好ましく、1~20質量%であることがさらに好ましく、3~15質量%であることが最も好ましい。

【0070】前記延伸フィルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の

28

0.01~1質量%であることが好ましく、0.01~0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(滲み出し)が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、トリベンジルアミン(TBA)を挙げることができる。

【0071】本発明において、前記延伸フィルムとしてセルロースアセテートフィルムを使用する場合は、溶液流延法により製膜したセルロースアセテートフィルムを用いるのが好ましい。溶液流延法では、セルロースアセテートを溶媒に溶解した樹脂溶液(以下、ドープという場合がある)を、基材(バンド、ドラム上に流延した後、剥取りこれを乾燥させることで製膜する。以下、各工程について詳細に説明する。セルロースアセテートフレックを有機溶媒に溶解して、ドープを調製する。前記有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエーテル、炭素原子数が3~12のケトン、炭素原子数が3~12のエステルおよび炭素原子数が1~6のハロゲン化炭化水素からなる溶媒群から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。前記エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、 $-O-$ 、 $-COO-$ および $-COO-$)のいずれかを2つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。2種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0072】炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。2種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25~75モル%であることが好ましく、30~70モル%であることがより好ましく、35~65モル%

(16)

29

であることがさらに好ましく、40～60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。2種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0073】前記ドープの調製は、通常の溶液流延（ソルベントキャスト）法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。セルロースアセテートの溶解には有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。ドープ中のポリマーの濃度は10～40質量%であるのが好ましく、10～30質量%であるのがより好ましい。この有機溶媒（主溶媒）中には、前述した、レターデーション調整剤、および任意の添加剤を添加しておくことができる。前記ドープは、常温（0～40℃）でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60～200℃であり、さらに好ましくは80～110℃である。

【0074】各成分を予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次、容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0075】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にも溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると、迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10～40質量%含まれるように調整することが好ましく、10～30質量%であることが

30

さらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0076】次に、混合物を-100～-10℃（好ましくは-80～-10℃、さらに好ましくは-50～-20℃、最も好ましくは-50～-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0077】さらに、これを0～200℃（好ましくは0～150℃、さらに好ましくは0～120℃、最も好ましくは0～50℃）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0078】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度に維持する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒

(17)

31

により異なる。

【0079】次に、調製した前記ドーブを、基材上に流延してポリマーフィルムを製膜する。ドーブをドラムまたはバンド等の基材上に流延し、基材上で溶媒を蒸発させることによって製膜できる。流延前のドーブは、固形分量が18～35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。溶液流延法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

【0080】前記ドーブは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100～160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して、残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドーブがゲル化することが必要である。

【0081】同一または異なる（材料または材料の濃度等が異なる）ドーブを用いて、2層以上の流延膜を製造することもできる。例えば、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させることにより実施。例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号などの各公報記載の方法が適応できる。または、2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第2の流延を行うことでより、多層構造のフィルムを作製してもよく、例えば特公昭44-20235号公報に記載されている方法が適応できる。このように積層して流延する場合、各層の形成に用いられるドーブ中のポリマーは同一であっても、異なってもよい。複数の層に機能（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層など）を持たせるために、その機能に応じた材料を含むドーブを、それぞれの流延口から押出してもよい。また、製造時のハンドリング性向上のために、片面または両面にマット剤とポリマーとを含有するマット層を設けてもよい。マット剤およびポリマーについては特開平10-44327号公報に記載されている素材を好適に用いることができる。また、特開昭56-

32

162617号公報に記載の高粘度セルロースアセテート溶液の流れを、低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高および低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すことで流延速度を上げることもできる。

【0082】このようにして流延後、バンドまたはドラム上からフィルムを剥取り、これを70℃～200℃で0.1時間から3時間かけて乾燥し、残留溶剤量を低下させる。残留溶剤量を2%以下まで低下させるのが好ましい。また、このようにして製膜した幅は0.5m～4mが好ましく、0.7m～3mがより好ましく、1m～2.5mがさらに好ましい。厚みは40～300μmが好ましく、50～250μmがより好ましく、60～200μmがさらに好ましい。フィルムの光線透過性は80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

【0083】前記溶液流延法によって得られたセルロースアセテートフィルムを、レターデーションが波長550nmにおいて、105nm～300nm、より好ましくは115nm～200nm以下、さらに好ましくは125nm～180nm以下になる様に延伸する。また、延伸後のセルロースアセテートフィルムの、面内の延伸軸方向の屈折率 n_x 、面内の延伸軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z とした場合、 $NZ値 = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が1.1を越え3以下であることが好ましく、より好ましくは1.3を越え2.5以下、さらに好ましくは1.5を越え2.2以下である。NZ値は厚み方向と面内の屈折率の比であり、即ち厚み方向の配向と面内の配向の比である。NZが大きいことは、厚み方向の配向が進んでおり、厚み方向に沿って分子が密に積層並んでいることを示している。このようなフィルムは同じ延伸倍率でも、弾性率を大きくすることができ、好ましい。

【0084】このような厚み配向しているフィルムを調製するには、狭い間隔で延伸するのが好ましい。通常、延伸は2対のニップロール間で出口側の周速を入口側の周速より速くすることで実施するが、このニップロール間隔を狭くして延伸するのが好ましい。一般的に、延伸により、フィルムの幅は細くなる（ネックイン）が、ニップロール間隔を狭くすることによって、ネックインを小さくすることができる。即ち、フィルムの両端がニップロールで幅規制されているため、十分にネックインできる前に延伸が終了するので、ネックインを軽減することができる。フィルムは、通常、延伸方向に伸びたのを回復するために伸びた分だけネックインするが、ニップロール間隔を狭くして延伸すると、ネックインを充分にすることができないため、厚みが減少する。このため、上下に圧延されたようになり、厚み方向の配向が揃い易く、厚み方向の配向が可能となる。具体的には、延伸前のフィルムの幅をW、延伸間距離（2対のニップロール

(18)

33

間の距離)を L としたときに、 $0.3 \leq L/W \leq 2$ にすることが好ましく、 $0.4 \leq L/W \leq 1.7$ がより好ましく、 $0.6 \leq L/W \leq 1.5$ がさらに好ましい。参考として、従来一般的な延伸法では L/W は3以上程度で行われる。

【0085】この様にネックインを抑制して延伸すると、延伸中にフィルム破断が生じ易い。この対策として延伸温度を上げる方法、可塑化溶剤を添加する方法が挙げられる。前者は延伸中に熱により添加剤(後述の可塑剤等)が揮散するため、好ましくない。このため後者が好ましく、セルロースアセテートフィルムの場合、可塑化溶剤として、水を好ましく用いることができる。具体的には、延伸工程を実施する前に、前記セルロースアセテートフィルムに水を添加して、その含水率を2%~10%とするのが好ましく、2.5%~8%とするのがより好ましく、3%~6%とするのがさらに好ましい。

【0086】含水率を前記範囲に調整するために、延伸前に前記セルロースアセテートフィルムを水中に浸漬してもよく、水蒸気に曝してもよい。水中に浸漬する場合、水温は60℃~100℃が好ましく、より好ましくは70℃~100℃、さらに好ましくは80℃~100℃である。前記ポリマーフィルムを張った状態で、水温が前記範囲である水槽内を好ましくは0.1~20分間、より好ましくは0.2~10分間、さらに好ましくは0.5~5分間搬送搬送させることで含水させることができる。水蒸気に曝す場合は、温度が好ましくは60℃~150℃、より好ましくは70℃~140℃、さらに好ましくは75℃~130℃で、相対湿度が好ましくは70%~100%、より好ましくは80%~100%以下、さらに好ましくは85%~100%以下の水蒸気に、好ましくは0.1~20分間、より好ましくは0.2~10分間、さらに好ましくは0.5~5分間ポリマーフィルムを曝す。上記条件の水蒸気を満たした部屋の中を搬送させることで含水させることができる。

【0087】浸漬または水蒸気曝気に用いる水は実質的に水でればよい。実質的に水とは60質量%以上が水からなるものをいい、水以外に有機溶剤、可塑剤、界面活性剤等を含んでもよい。好ましい有機溶剤としては炭素数が1~10の水溶性有機溶剤が挙げられる。但し、最も好ましいのは、純水を用いたものである。これらの方法は、組み合わせて実施してもよく、単独で実施してもよい。中でも、水蒸気法を単独で実施するのが好ましい。

【0088】含水率を前記範囲とした後、セルロースアセテートフィルムを延伸する。延伸は、好ましくは温度が70℃~120℃、より好ましくは75℃~110℃、さらに好ましくは80℃~100℃、好ましくは相対湿度が70%~100%、より好ましくは75%~98%、さらに好ましくは80%~95%の雰囲気で行う。前記雰囲気下での延伸は、例えば、断熱材で作った

34

ケーシング内に2対以上のニップロールを設置し、この中に前記温度および湿度に調製した風を導入し、前記ニップロール間にフィルムを挿通させて、延伸することにより実施できる。温湿度の調製は、水蒸気と外気を混合することで調製でき、さらにこれにヒーターを用いて調整してもよい。

【0089】延伸の際には、フィルムの幅方向の物性の均一性のため、両端の温湿度を中央部より高くすることが好ましく、両端の温度を好ましくは5℃~30℃、より好ましくは10℃~25℃、両端の相対湿度を好ましくは5%~30%、より好ましくは10%~25%、中央部より高くして、延伸する。これらは組み合わせて実施してもよく、単独に実施してもよい。また、延伸は多段で行うことが好ましく、より好ましくは2段~10段であり、さらに好ましくは2段~7段である。延伸は入口側(前段)のニップロールの回転数より出口側(後段)のニップロールの回転数を速くすることで実施できる。後段の回転速度(ロール直径に回転数をかけたもの)の前段の回転速度の比を延伸倍率とする。多段延伸の場合、格段の延伸倍率の積を延伸倍率とするが、好ましい延伸倍率は1.1倍~2倍、より好ましくは1.2倍~1.8倍、さらに好ましくは1.3倍~1.7倍である。

【0090】これらのニップロールの間隔は、上述の W/L 比となるようにレイアウトするのが好ましい。多段延伸である場合、この中の少なくとも一組のニップロール間隔が、上述の W/L 比の範囲であればよい。

【0091】このようにして得た、延伸後のアセチルセルロースフィルムの厚みは30 μ m~250 μ mであるのが好ましく、50 μ m~200 μ mであるのがより好ましく、70 μ m~160 μ mであるのがさらに好ましい。製膜後の幅は0.4m~3.8mが好ましく、0.6m~2.6mがより好ましく、0.8m~2.2mがさらに好ましい。

【0092】本発明の偏光板が可視光において広帯域な円偏光板として機能し、液晶表示装置等の画像表示装置に組み込んだ際に、視認性(視野角)が改良されるためには、延伸フィルムのレターデーション値は一定ではなく、波長に応じて勾配しているのが好ましい。具体的には、波長550nmで測定したレターデーション値(Re_{550})が105nm< Re_{550} ≤330nmであり、波長450nm、550nm、650nmで測定したレターデーション値 Re_{450} 、 Re_{550} 、 Re_{650} の比がそれぞれ0.5< Re_{450}/Re_{550} <0.98、1.01< Re_{650}/Re_{550} <1.35であることが好ましい。より好ましくは0.6< Re_{450}/Re_{550} <0.96、1.03< Re_{650}/Re_{550} <1.25であり、より好ましくは0.7< Re_{450}/Re_{550} <0.94、1.05< Re_{650}/Re_{550} <1.2である。レターデーション

(19)

35

の勾配は、上述した2つの芳香環を有する芳香族化合物を、レターデーション調整剤としてセルロースアセテートフィルムに添加することにより実現できる。

【0093】(偏光板の作製) 上記の様に作製して、飽和ノルボルネン系樹脂フィルム、偏光膜および延伸フィルムを、所望により接着層等を介して積層し、接着することができる。飽和ノルボルネン系樹脂フィルムは疎水的であり、他のフィルム等との接着性が低いので、表面処理を施した後、偏光膜等と接着するのが好ましい。表面処理としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。中でも、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理が好ましい。コロナ放電処理については、特開2000-241627号公報および特開2001-350018号公報等に、グロー放電処理については特開2000-43202号公報等に、火炎処理については特開平10-151709号公報等に記載の方法に従って実施することができる。

【0094】飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの表面処理を施した面に、偏光膜等を積層して接着することができるが、さらに接着性を向上させるために、表面処理面に、接着剤層または粘着剤層を形成し、これらの層を介して偏光膜等と接着することもできる。例えば、ポリビニルアルコール系の偏光膜と接着する場合、飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの表面処理面に、ポリビニルアルコールの水溶液(1質量%~30質量%)を塗布し、乾燥して、ポリビニルアルコール層を形成し、該層を介して偏光膜と接着するのが好ましい。その他にも、下記粘着剤または接着剤を用い各々形成された粘着剤層または接着剤層を介して、偏光膜と積層することができる。

【0095】前記粘着剤としては、透明性に優れ、複屈折などが小さく、薄い層として用いても十分に粘着力を発揮できるものが好ましい。そのような粘着剤としては、例えば、天然ゴム、合成ゴム・エラストマー(スチレン・ブタジエンゴム等)、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアクリレート、変性ポリオレフィン系樹脂系粘着剤等や、これらにイソシアネート等の硬化剤を添加した硬化型粘着剤が挙げられ、特に、ポリオレフィンフォームやポリエステルフィルムの接着等に用いられる粘着剤の内硬化型粘着剤が好ましい。また、接着剤としては、ポリエチレンやポリプロピレン等の接着等に用いられる接着剤であれば、偏光膜に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを積層するのに用いることができる。例えば、ポリウレタン系樹脂溶液とポリイソシアネート樹脂溶液を混合するドライラミネート用接着剤、スチレンブタジエンゴム系接着剤、エポキシ系2液硬化型接着剤、例えば、エポキシ樹脂とポリチオールとの2液からなるもの、エポキシ樹脂とポリアミドの2液からなるものなどを用いることができ、特に溶剤型接着剤、エポキシ系2液硬化型接着剤

36

が好ましく、透明のものが好ましい。接着剤によっては、適当な接着用プライマーを用いることで接着力を向上させることができるものがあり、そのような接着剤を用いる場合は接着プライマーを用いることが好ましい。これらの接着剤層、粘着剤層の厚みは、通常1~40 μ mが適当である。

【0096】延伸フィルムとしてセルロースアセテートフィルムを用いる場合、偏光膜等との接着を達成するために、セルロースアセテートフィルムにも表面処理を施すことが好ましい。表面処理としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。これらの処理の中で、酸処理またはアルカリ処理を実施することが特に好ましく、さらに好ましいのがアルカリ処理(アルカリ蝕化)である。これにより、セルロースアセテートが加水分解し、表面に水酸基が発生し、これと偏光膜の材料(特にPVA)とが相互作用し接着性が改善される。

【0097】前記アルカリ蝕化は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。前記アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N~3.0Nであることが好ましく、0.5N~2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液の温度は、室温~90℃の範囲が好ましく、40℃~70℃がさらに好ましい。これらのアルカリ溶液は水溶液でもよく、有機溶剤でもよい。有機溶剤の場合、低級アルコールが好ましく、より好ましくは炭素数が1~5のアルコールもしくはグリコールであり、より好ましくはエタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールである。さらに好ましくはイソプロパノール、プロピレングリコールである。これらは混合して使用してもよい。さらに水や界面活性剤を添加してもよい。

【0098】アルカリ蝕化処理に用いられるアルカリ溶液の好ましい溶媒を以下に示す。前記セルロースアセテートフィルムを、これらの溶媒に水酸化ナトリウム等のアルカリを溶解して調製したアルカリ溶液を用いてアルカリ蝕化処理するのが好ましい。アルカリ溶液にフィルムを浸漬してもよいし、またはアルカリ溶液をフィルムに塗布(バー塗布、カーテン塗布等)してもよい。イソプロパノール/プロピレングリコール/水(70/15/15:体積比)
イソプロパノール/水(85/15:体積比)
イソプロパノール/プロピレングリコール(85/15:体積比)
イソプロパノール(100:体積比)

【0099】前記セルロースアセテートフィルムの表面処理した面上に、偏光膜等を積層して接着することができる。さらに接着性を向上させるために、表面処理面

(20)

37

に、接着剤層または粘着剤層を形成し、これらの層を介して偏光膜等と接着することもできる。例えば、ポリビニルアルコール系の偏光膜と接着する場合、飽和ノルボルネン系樹脂フィルム of 表面処理面に、ポリビニルアルコールの水溶液（1質量%～30質量%）を塗布し、乾燥して、ポリビニルアルコール層を形成し、該層を介して偏光膜と接着するのが好ましい。その他にも、上述の粘着剤または接着剤を用い各々形成された粘着剤層または接着剤層を介して、偏光膜と積層することができる。さらに、セルロースアセテートフィルム上に、特開平7-333433号公報に記載のような接着層（下塗り層）を設けてもよい。接着層の厚みは0.1～2μmであることが好ましく、0.2μm～1μmであることがさらに好ましい。

【0100】セルロースアセテートフィルムと偏光膜とは、上述の様に、セルロースアセテートフィルムの延伸方向（長手方向）と偏光膜の吸収軸とが45°になる様に貼り合わせるのが好ましい。

【0101】これらの飽和ノルボルネン系樹脂フィルム、セルロースアセテートフィルムと偏光膜との貼合せは個別におこなってもよく、同時に行ってもよい。後者の場合、表面処理したこれらのフィルムに、所望により、PVA、上記接着剤または粘着剤を塗設し、その間に偏光膜を挟み込むことで積層体とし、その後乾燥することで実施できる。積層体の乾燥温度は40℃～140℃が好ましく、45℃～100℃がより好ましく、50℃～80℃がさらに好ましい。乾燥時間は前記温度範囲で、1分～30分間とするのが好ましい。

【0102】このようにして積層して作製した偏光板は、液晶表示装置等の画像表示装置内の他の部材に貼り合わせることによって、画像表示装置内に組み込むことができる。画像表示装置に組み込む際には、透湿性の大きなセルロースアセテートフィルムをガラス基板等の他の部材に接着させるのが好ましい。この様に組み込むことで、透湿性の大きなセルロースアセテートフィルムの透湿をより抑制することができ、セルロースアセテートフィルムの様な透湿性の大きなフィルムを使用しても、十分な耐湿性を達成できる。また、画像表示装置内の他の部材（例えば、液晶基板）等との貼合せ作業を容易にすることを目的として、片面に粘着剤層を付与しておくことが好ましい。粘着剤としては、前述した粘着剤を用いることができる。この場合、画像表示装置内部に組み込む前、保管時等に、周囲の物と粘着してしまわないように離型膜等を積層しておくことが好ましい。

【0103】本発明の偏光板は、円偏光板として機能する。本発明の偏光板は、長期経時中および高温経時中に生じる密着不良および偏光度の低下が軽減されている。従って、画像表示装置、特に液晶表示装置に適用した場合に、長期経時または高温経時によって偏光板に起因して生じる表示むらが軽減された画像表示装置を提供する

38

ことができる。以下、本発明の偏光板を適用した画像表示装置について、特に液晶表示装置を例に挙げて説明する。

（液晶表示装置）本発明の偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。液晶表示装置としては、透過型、反射型、半透過型のいずれを用いても構わないが、特に反射型、半透過型が好ましい。図2は、反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式図である。図2に示す反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板（1）、反射電極（2）、下配向膜（3）、液晶層（4）、上配向膜（5）、透明電極（6）、上基板（7）、そして本発明の偏光板（8）からなる。下基板（1）と反射電極（2）が反射板を構成する。下配向膜（3）、上配向膜（5）が液晶セルを構成する。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極（2）と下配向膜（3）との間、または上配向膜（5）と透明電極（6）との間に設けることが好ましい。

【0104】図2に示す反射電極（2）の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造（特許275620号公報記載）を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は（表面に凹凸構造を導入する代わりに）、偏光膜の片側（セル側あるいは外側）に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

【0105】液晶セルの表示モードについては特に限定されない。用いられる液晶表示モードは何を用いても構わないが、好ましくはTN（twisted nematic）型、STN（Supper Twisted Nematic）型、またはHAN（Hybrid Aligned Nematic）型、VA（Vertically Allignment）型、ECB型（Electrically Controlled Birefringence）、OCB（Optically Compensatory Bend）型、CPA（Continuous Pinwheel Alignment）型である。

【0106】TN型液晶セルのツイスト角は、40～100°であることが好ましく、50～90°であることがさらに好ましく、60～80°であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性（ Δn ）と液晶層の厚み（ d ）との積（ $\Delta n d$ ）の値は、0.1～0.5μmであることが好ましく、0.2～0.4μmであることがさらに好ましい。STN型液晶セルのツイスト角は、180～360°であることが好ましく、220～270°であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率異方性（ Δn ）と液晶層の厚み（ d ）との積（ $\Delta n d$ ）の値は、0.3～1.2μmであることが好ましく、0.5～1.0μmであることがさらに好ましい。HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が0～45°で

(21)

39

あることが好ましい。液晶層の屈折率異方性 (Δn) と液晶層の厚み (d) との積 ($\Delta n d$) の値は、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。

【0107】VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル (特開平2-176625号公報および特公平7-69536号公報記載) に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した液晶セルが含まれる。具体的には、MVA (SID97, Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845, SID99, Digest of tech. Papers (予稿集) 30 (1999) 206 及び特開平11-258605号公報記載)、SURVIVAL (月刊ディスプレイ、第6巻、第3号 (1999) 14記載)、PVA (Asia Display 98, Proc. of the 18th Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998) 383記載)、Para-A (LCD/PDP International '99で発表)、DDVA (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 838記載)、EOC (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 319記載)、PSHA (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 1081記載)、RFFMH (Asia Display 98, Proc. of the 18th Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998) 375記載)、HMD (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 702記載) が含まれる。その他に (3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n -ASMモード) の液晶セル (IWD' 98, Proc. of the 5th Inter. Display Workshop. (予稿集) (1998) 143記載) も含まれる。

【0108】OCBモードでは棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に (対称的に) 配向させる配向モードの液晶セルを用いたものである。この結果自己光学補償能を有する。詳細は米国特許4583825号明細書、同5410422号明細書に記載されている。ECBモードでは水平に液晶を配向させていることが特徴であり、特開平5-203946号公報に詳細が記載されている。反射型および半透過型液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも、用いることができる。ノーマリーホワイトモ

40

ードの方が好ましい。

【0109】本発明の偏光板は、タッチパネルまたは有機EL表示装置にも適用することができる。タッチパネルは、特開平5-127822号公報、特願2000-236797号明細書等に記載のものに應用することができる。有機EL表示素子には、特開平11-305729号公報、同11-307250号公報、特開2000-267097号公報に記載のもの等に應用することができる。

【0110】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。なお、以下において、「部」および「%」は、特に断りのない限り質量基準である。

【0111】実施例において、以下の方法で試料の物性を測定した。

①レターデーションの測定

サンプルフィルムを、温度25℃、相対湿度60%において1日調湿した後、自動複屈折計 (KOBRA-21ADH/PR: 王子計測器(株)製) を用いて位相差測定モードで、サンプルフィルム表面に対し垂直方向から550nm波長で測定し、これをレターデーションとした ($Re550$)。さらに450nm、650nmのレターデーションも同様に測定し、各々 $Re450$ 、 $Re650$ とした。これらの値から、 $Re450/Re550$ 、 $Re650/Re550$ を求めた。

【0112】②NZ値 ($(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$)

エリブソメーター (KOBRA-21ADH/PR: 王子計測器(株)製) を用い、フィルム面に対し垂直方向、40度、-40度傾斜した方向から波長550nmで各々レターデーションを測定し、各々 $Re(0)$ 、 $Re(40)$ 、 $Re(-40)$ を求めた。これから、遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算した。

③含水率

サンプル ($0.9\text{m} \times 4.5\text{cm}$ を2枚) 秤量し、これを直ちに磨り栓の付いたガラス瓶に入れて封入し、3分以内に下記カールフィッシャー法で測定した。気化器 (三菱化学製VA-05型) を用い、150℃にてサンプル中の水分を揮発させ、水分計 (カールフィッシャー水分計; 三菱化学製CA-03型) に導入して、測定した。水分計の示した水分量 (μg) を W とし、秤量したサンプル量を $F(\text{mg})$ とし、下記式から含水率を算出した。

含水率 (%) = $0.1 \times (W/F)$

(22)

41

【0113】④酢化度

ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) のアセチル

⑤数平均分子量

トルエンを溶媒とするGPC法により測定した。

⑥水素添加率

¹H-NMRにより測定した。

⑦ガラス転移温度 (T_g)

DSC法により測定した。

⑧光線透過率

分光光度計により、波長400～700nmの範囲について波長を連続的に変化させて測定し、最小の透過率を光線透過率とした。

⑨フィルムの残留溶媒濃度

温度200℃のガスクロマトグラフィーにより測定した。

【0114】(1) 飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの作製

下記いずれかの製膜法で飽和ノルボルネン系樹脂フィルムを作製した(表1に記載)。

(1-1) 飽和ノルボルネン系樹脂の合成

6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン

(以下、MTDと略記)に、重合触媒としてトリエチルアルミニウムの15%シクロヘキサン溶液10部、トリエチルアミン5部、および四塩化チタンの20%シクロヘキサン溶液10部を添加して、シクロヘキサン中で開環重合し、得られた開環重合体をニッケル触媒で水素添加してポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をイソプロピルアルコール中で凝固させ、乾燥し、粉末状の樹脂を得た。この樹脂の数平均分子量は40,000、水素添加率は99.8%以上、T_gは142℃であった。

【0115】(1-2) 溶液製膜

上記飽和ノルボルネン樹脂15質量部をキシレン85質量部に溶解し、これにレベリング剤(フロラード FC-430、住友スリーエム)500ppmと、紫外線安定剤(Viosorb 80、共同製薬)300ppm、コロイダルシリカ(粒径0.5μm)30ppmを添加して、樹脂溶液組成物を得た。この樹脂溶液組成物(ドープ)を濾過した後、ギアポンプを用いT-ダイからステンレス製のエンドレスバンド上に流延した。これを残留溶剤が20%になるまでバンド上で乾燥させた

42

後、これを剥取り、110℃の乾燥ゾーンで残留溶剤が1%以下になるまで乾燥した。この後、両端をトリミングした後、両端にナーリング加工した後、巻き取った。このようにして得たフィルムの幅は1.5m、長さは3000mであった。このフィルムの表面を目視および光学顕微鏡で観察したが、発泡、スジ、キズなどは観察されなかった。得られたフィルムのT_gは138℃であった。平均厚さは表1に記載した。厚さムラは±3%以下、光線透過率は91.0%、ヘーズは1%以下であった。

【0116】(1-3) 熔融製膜

(1-1)で合成した飽和ノルボルネン樹脂をペレット化した後、120℃で30分間乾燥した。これを熔融押出し機を用い300℃で熔融した後、焼結フィルターで濾過し、T-ダイから100℃のキャストイングドラム上に押し出した。これを剥取った後、両端をトリミングした後巻き取った。このようにして得たフィルムの幅は1.5m、長さは3000mであった。このフィルムの表面を目視および光学顕微鏡で観察したが、発泡、スジ、キズなどは観察されなかった。フィルムのT_gは138℃、平均厚さは表1に記載した。厚さムラは±3%以下、光線透過率は91.0%、ヘーズは1%以下であった。

【0117】

【表1】

| 試料No. | 製膜法 | 厚み(μm) |
|-------|-----|--------|
| N-1 | 溶液 | 40 |
| N-2 | 熔融 | 80 |
| N-3 | 溶液 | 120 |
| N-4 | 熔融 | 200 |
| N-5 | 溶液 | 300 |

【0118】(2) セルロースアセテートフィルムの調製

(2-1) ドープの調製

下記組成のMC系およびMA系のセルロースアセテートドープ(高濃度溶液)を調製した。なお、レターデーション調整剤として用いた芳香族化合物としては、下記構造式の化合物をそれぞれ用いた。表2に記載した。

【0119】

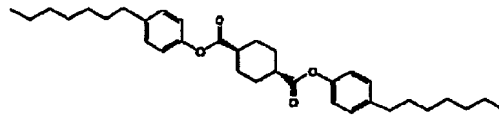
【化10】

(23)

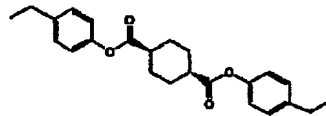
43

44

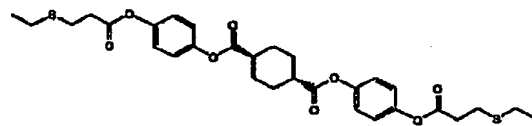
棒状化合物A



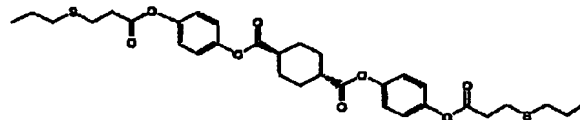
棒状化合物B



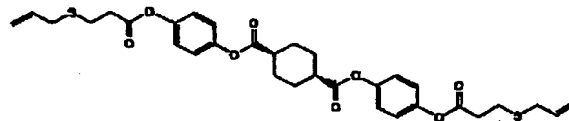
棒状化合物C



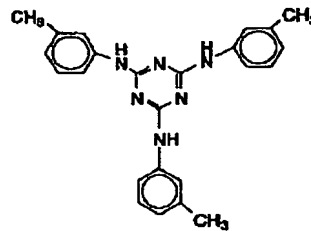
棒状化合物D



棒状化合物E



板状化合物



【0120】

(イ) メチレンクロリド (MC) 系

| | |
|------------------------|----------|
| セルロースアセテート (酢化度は表2に記載) | 100質量部 |
| トリフェニルホスフェート | 10.0質量部 |
| ビスフェニルジフェニルホスフェート | 5.0質量部 |
| メチレンクロリド | 565.6質量部 |
| メタノール | 49.2質量部 |
| 芳香族化合物 (レターデーション調整剤) | 表2に記載 |
| シリカ微粒子 (粒径20nm) | 0.05質量部 |

【0121】

(ロ) 酢酸メチル (MA) 系

| | |
|------------------------|---------|
| セルロースアセテート (酢化度は表2に記載) | 118質量部 |
| トリフェニルホスフェート | 9.19質量部 |
| ビスフェニルジフェニルホスフェート | 4.60質量部 |
| トリベンジルアミン | 2.36質量部 |

(24)

45
酢酸メチル
エタノール
ブタノール
芳香族化合物（レターデーション調整剤）
シリカ微粒子（粒径20nm）

46
530質量部
99.4質量部
33.1質量部
表2に記載
0.05質量部

【0122】MC系のドーブは以下の常温溶解法により、MA系のドーブは以下の冷却溶解法により調製した。

（a）常温溶解法

溶媒中に、よく攪拌しつつ上記の化合物を徐々に添加し、室温（25℃）にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物を還流冷却機を有する混合タンク中で50℃において攪拌しながら溶解した。

（b）冷却溶解法

溶媒中に、よく攪拌しつつ上記の化合物を徐々に添加し、室温（25℃）にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物をゆっくり攪拌しながら、-8℃/分で-30℃まで冷却、その後、表2に記載の温度まで冷却して、6時間経過した後、+8℃/分で昇温し、内容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の攪拌を開始した。50℃まで加温し、ドーブを得た。

【0123】（2-2）溶液流延製膜

下記2方式のいずれかの方式により製膜し、流延膜を作製した（表2に記載）。

（イ）単層流延

上記方法により得られた溶液（ドーブ）を、濾紙（安積濾紙（株）製No. 244）およびネル製の濾布で濾過＊

＊した後、定量ギアポンプで加圧ダイに送液し、有効長6mのバンド流延機を用いて流延した。

（ロ）積層流延

三層共流延ダイを用い、内層から上記組成のドーブを、両側に10％に溶剂量を増加し希釈したドーブを、金属支持体上に同時に吐出させて重層流延した後、流延膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥して、三層構造の積層体（内層の厚さ：各表面層の厚さ＝8：1）を製造した。

【0124】次に、残留溶剤が20質量%となったところで、流延膜を支持体から剥取った。剥ぎ取った流延膜を、120℃の乾燥ゾーンを通し、残留溶剤が1質量%以下になるまで乾燥した。この後、両端をトリミングした後、両端に高さ50μm幅1cmのナーリング（厚みだし加工）を行い、長さ3000m、幅1.5mの未延伸フィルムを得た。

【0125】（2-3）延伸

延伸に先立ち、セルロースアセテートフィルムを水蒸気に曝し、表2に記載の含水率とした。これを表2に記載の条件（温度、湿度、延伸倍率、延伸前のフィルムの幅Wと延伸間距離Lの比（L/W））で延伸した。

【0126】

【表2】

| 試料No. | 材料 | | | 溶解法 | 製膜法 | 延伸法 | | | | |
|-------|-----|----------|----------|-----|-----|--------|-------|---------|-----|------|
| | 酢化度 | 芳香族化合物種類 | 添加量(質量部) | | | 含水率(%) | 温度(℃) | 湿度(%RH) | L/W | 倍率 |
| S-1 | 59 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | 4.0 | 85 | 90 | 1.0 | 1.50 |
| S-2 | 59 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | 4.0 | 85 | 90 | 1.0 | 1.60 |
| S-3 | 59 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | 4.0 | 85 | 90 | 1.0 | 1.70 |
| S-4 | 67 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | 7.0 | 100 | 95 | 1.0 | 1.85 |
| S-5 | 67 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | 9.5 | 115 | 100 | 1.0 | 1.95 |
| S-6 | 62 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | 3.0 | 80 | 80 | 1.0 | 1.30 |
| S-7 | 62 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | 2.0 | 70 | 70 | 1.0 | 1.10 |
| S-8 | 59 | 樟状A | 2.0 | MC系 | 単層 | — | — | — | — | 1.0 |
| S-9 | 60 | 樟状B | 4.0 | MA系 | 3層 | 5.5 | 90 | 85 | 0.3 | 1.40 |
| S-10 | 80 | 樟状B | 4.0 | MA系 | 3層 | 5.5 | 90 | 85 | 0.8 | 1.40 |
| S-11 | 80 | 樟状B | 4.0 | MA系 | 3層 | 5.5 | 90 | 85 | 2.0 | 1.40 |
| S-12 | 60 | 樟状B | 4.0 | MA系 | 3層 | 5.5 | 90 | 85 | 3.0 | 1.40 |
| S-13 | 61 | 樟状C | 0.01 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |
| S-14 | 61 | 樟状C | 0.1 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |
| S-15 | 61 | 樟状C | 1.0 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |
| S-16 | 61 | 樟状C | 10.0 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |
| S-17 | 61 | 樟状C | 0 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |
| S-18 | 61 | 樟状D | 3.0 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |
| S-19 | 81 | 樟状E | 3.0 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |
| S-20 | 81 | 板状 | 3.0 | MC系 | 単層 | 3.5 | 95 | 80 | 1.5 | 1.45 |

【0127】このようにして得た延伸フィルムの評価結果を下記表3に記載した。

【0128】

【表3】

(25)

47

| 試料No. | 延伸フィルムの物性 | | | | |
|-------|----------------|-----------------|-----------------|------|-------------------------|
| | レターション (nm) | Re450/ Re550 | Re850/ Re550 | NZ値 | 厚み (μm) |
| S-1 | 125 | 0.85 | 1.10 | 1.60 | 120 |
| S-2 | 145 | 0.87 | 1.08 | 1.65 | 120 |
| S-3 | 210 | 0.80 | 1.16 | 1.70 | 120 |
| S-4 | 240 | 0.78 | 1.17 | 1.75 | 120 |
| S-5 | 280 | 0.80 | 1.16 | 1.80 | 120 |
| S-6 | 130 | 0.86 | 1.08 | 1.55 | 120 |
| S-7 | 105 | 0.88 | 1.07 | 1.50 | 120 |
| S-8 | 80 | 0.80 | 1.12 | 0.3 | 120 |
| S-9 | 135 | 0.78 | 1.20 | 2.8 | 90 |
| S-10 | 135 | 0.78 | 1.21 | 1.7 | 90 |
| S-11 | 135 | 0.80 | 1.22 | 1.2 | 90 |
| S-12 | 135 | 0.79 | 1.23 | 0.9 | 90 |
| S-13 | 130 | 0.52 | 1.35 | 1.55 | 250 |
| S-14 | 135 | 0.61 | 1.25 | 1.55 | 180 |
| S-15 | 140 | 0.70 | 1.18 | 1.60 | 60 |
| S-16 | 145 | 0.97 | 1.03 | 1.60 | 30 |
| S-17 | 125 | 0.40 | 1.45 | 1.50 | 250 |
| S-18 | 140 | 0.75 | 1.28 | 1.60 | 100 |
| S-19 | 150 | 0.82 | 1.12 | 1.55 | 100 |
| S-20 | 165 | 0.93 | 1.06 | 1.50 | 100 |

【0129】(3) 偏光板の作製

(3-1) 偏光膜の作製

以下の方法により、(イ) 45度配向偏光膜および

(ロ) MD配向偏光膜を各々作製した。

(イ) 45度配向偏光膜

PVAフィルムをヨウ素2.0g/L、ヨウ化カリウム4.0g/Lの水溶液に25℃にて240秒間浸漬し、さらにホウ酸10g/Lの水溶液に25℃にて60秒間浸漬後、図1の形態のテンター延伸機に導入し、温度60℃、相対湿度90%中で5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図1の如く屈曲させ、以降、幅を一定に保った。80℃雰囲気乾燥させた後、テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は46°であつ

48

た。ここで $|L1-L2|$ は0.7m、Wは0.7mであり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 $Ax-Cx$ は、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し45°傾斜していた。

【0130】(ロ) MD配向偏光膜

PVAフィルムをヨウ素2.0g/L、ヨウ化カリウム4.0g/Lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/Lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、2対のニップロールを用いMD方向(長手方向)に60℃90%rh中で5.3倍に延伸し、80℃で乾燥させた。これが中心線(MD方向)に対し、透過軸は0度であつた。

【0131】(3-2) フィルムの表面処理

飽和ノルボルネン系樹脂フィルムについては、表面の水の接触角が90°になる様に、フィルム表面にコロナ処理を行った。延伸セルロースアセテートフィルムについては、片面に、アルカリ処理液を60℃において#3バーで塗布し、30秒後に水洗、乾燥して、アルカリ鹼化処理した。なお、アルカリ処理液としては、イソプロパノール/プロピレングリコール/水(70/15/15:体積比)に水酸化カリウムを溶解し、濃度1.5mol/Lとしたアルカリ溶液を使用した。なお、未延伸セルロースアセテートフィルム(商品名:フジタック(厚み80 μm):富士写真フィルム製)についても、同様に鹼化処理を行った。

【0132】(3-3) 貼合せ

各層間にPVA((株)クラレ製PVA-117H)3%水溶液を接着剤として塗布しながら、表4に記載の層構成になるように積層した。このとき各フィルムは積層界面が上記表面処理がなされているようにした。その後、60℃で15分間乾燥させた。なお、延伸セルロースアセテートフィルムの延伸軸と偏光膜の吸収軸が表4に記載の角度となるよう、ロールt o ロールで積層して、貼り合わせた。

【0133】

【表4】

(26)

49

50

| 試料No. | 積層順* | 偏光層の厚み (nm) | 透過軸とMDとの角度 (°) | 偏光層吸収軸とセルロースアセテートの延伸軸との角度 (°) |
|---------|-----------------|-------------|----------------|-------------------------------|
| 1(本発明) | N-2/偏光層/S-1 | 20 | 45 | 45 |
| 2(本発明) | N-1/偏光層/S-1 | 20 | 45 | 45 |
| 3(本発明) | N-3/偏光層/S-1 | 20 | 45 | 45 |
| 4(本発明) | N-4/偏光層/S-1 | 20 | 45 | 45 |
| 5(本発明) | N-5/偏光層/S-1 | 20 | 45 | 45 |
| 6(本発明) | N-2/偏光層/S-2 | 20 | 45 | 45 |
| 7(本発明) | N-2/偏光層/S-1 | 20 | 0 | 90 |
| 8(本発明) | N-2/偏光層/S-3 | 20 | 45 | 45 |
| 9(本発明) | N-2/偏光層/S-4 | 20 | 45 | 45 |
| 10(本発明) | N-2/偏光層/S-5 | 20 | 45 | 45 |
| 11(本発明) | N-2/偏光層/S-6 | 20 | 45 | 45 |
| 12(本発明) | N-2/偏光層/S-7 | 20 | 45 | 45 |
| 13(比較例) | N-2/偏光層/S-8 | 20 | 45 | 45 |
| 14(本発明) | N-2/偏光層/S-9 | 30 | 45 | 45 |
| 15(本発明) | N-2/偏光層/S-10 | 30 | 45 | 45 |
| 16(本発明) | N-2/偏光層/S-11 | 30 | 45 | 45 |
| 17(本発明) | N-2/偏光層/S-12 | 30 | 45 | 45 |
| 18(本発明) | N-2/偏光層/S-13 | 15 | 45 | 45 |
| 19(本発明) | N-2/偏光層/S-14 | 15 | 45 | 45 |
| 20(本発明) | N-2/偏光層/S-15 | 15 | 45 | 45 |
| 21(本発明) | N-2/偏光層/S-16 | 15 | 45 | 45 |
| 22(本発明) | N-2/偏光層/S-17 | 15 | 45 | 45 |
| 23(本発明) | N-2/偏光層/S-18 | 7 | 45 | 45 |
| 24(本発明) | N-2/偏光層/S-19 | 7 | 45 | 45 |
| 25(本発明) | N-2/偏光層/S-20 | 7 | 45 | 45 |
| 26(本発明) | N-2/偏光層/T/S-1 | 55 | 45 | 45 |
| 27(本発明) | N-2/T/偏光層/S-1 | 55 | 45 | 45 |
| 28(本発明) | T/N-2/偏光層/S-1 | 55 | 45 | 45 |
| 29(本発明) | N-2/偏光層/S-1/T | 55 | 45 | 45 |
| 30(本発明) | N-2/偏光層/S-1/N-1 | 55 | 45 | 45 |
| 31(本発明) | N-2/S-1/偏光層/S-7 | 55 | 45 | 45 |
| 32(本発明) | S-1/N-2/偏光層/S-7 | 55 | 45 | 45 |
| 33(本発明) | N-2/S-1/偏光層/S-7 | 55 | 45 | 45 |
| 34(本発明) | N-2/偏光層/N-2/S-1 | 20 | 45 | 45 |

* N-1～6は飽和ノルボルネン系樹脂フィルム(表1参照)
S-1～20は延伸セルロースアセテートフィルム(表2参照)
Tは未延伸セルロースアセテートフィルム

【0134】(4) 評価

(4-1) 密着性の評価

上記のように積層した偏光板の片面(表4に層構成の最も右側の層)に、厚さ約8 μ mの粘着剤(ダイアボンドDA 753、ノガワケミカル製)を介して、厚さ1.2mmのガラス基板に積層した。湿度90%温度80℃で1時間と、温度-20℃で1時間のヒートサイクルテストを2000サイクル繰り返した。その後、密着不良に由来するトンネルと呼ばれる気泡が発生した面積を表5に記載した。

【0135】(4-5) 偏光度低下の評価

上記ヒートサイクル前に、同じ偏光板同士をクロスニコルに組み合わせ、500nmの光線透過率を測定し、これをT0(%)とした。上記ヒートサイクル後に同様に測定し、これをT1(%)とした。(T1-T0)/T0を偏光度の低下量として、表5に示した。

【0136】(5) 液晶表示装置の作製

(5-1) TN型反射型液晶表示装置

ITO透明電極を設けたガラス基板と、微細な凹凸が形成されたアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。2枚のガラス基板の電極側に、それぞれポリイミド配向膜(SE-7992、日産化学(株)製)を形成し、ラビング処理を行った。1.7 μ mのスペーサーを介して、2枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。2つの配向膜のラビング方向は、110°の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の間に、液晶(MLC-6252、メルク社製)を注入し、液晶層を形成した。このようにして、ツイスト角が70°、 $\Delta n d$ の値が269nmのTN型液晶セルを作製した。ITO透明電極を設けたガラス基板の側に、上記(1)～(4)により作製した偏光板を、それぞれセルロースアセテートフィルム側から貼り付けた。

【0137】作製した反射型液晶表示装置に、1kHzの矩形波電圧を印加した。白表示1.5V、黒表示4.5Vとして目視で評価を行ったところ、本発明では白表示においても、黒表示においても、色味がなく、ニュー

(27)

51

トラグレイが表示されていることが確認できた。次に、測定機（E Z c o n t r a s t 1 6 0 D、E l d i m社製）を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が2.5であり、コントラスト比1.0となる視野角は、表5に示した。本発明ではいずれも良好な視野角が得られた。また、四隅（全長の5%となる点）の4点のコントラストと中央部のコントラストの比を表示ムラとして表5に示した。本発明のものはいずれも表示むらは1.05以下と良好であった。さらに、上記2000サイクルのヒートサイクルテ

【0138】

【表5】

| 試料No. | 密着不良発生箇所(%) | 偏光度の低下量 | 視野角 | | 表示ムラ |
|---------|-------------|---------|-------|-------|------|
| | | | 上下(度) | 左右(度) | |
| 1(本発明) | 0 | 0 | 100 | 120 | 1.00 |
| 2(本発明) | 0 | 0 | 101 | 120 | 1.00 |
| 3(本発明) | 0 | 0 | 100 | 122 | 1.00 |
| 4(本発明) | 0 | 0 | 100 | 121 | 1.00 |
| 5(本発明) | 5 | 0 | 102 | 120 | 1.00 |
| 6(本発明) | 0 | 0 | 100 | 119 | 1.00 |
| 7(本発明) | 5 | 0.08 | 93 | 102 | 1.06 |
| 8(本発明) | 0 | 0 | 102 | 121 | 1.00 |
| 9(本発明) | 0 | 0 | 105 | 125 | 1.00 |
| 10(本発明) | 0 | 0 | 102 | 121 | 1.00 |
| 11(本発明) | 0 | 0 | 99 | 118 | 1.00 |
| 12(本発明) | 2 | 0.02 | 98 | 117 | 1.02 |
| 13(比較例) | 24 | 0.18 | 80 | 90 | 1.20 |
| 14(本発明) | 0 | 0 | 105 | 127 | 1.00 |
| 15(本発明) | 0 | 0 | 106 | 128 | 1.00 |
| 16(本発明) | 1 | 0.01 | 102 | 122 | 1.01 |
| 17(本発明) | 8 | 0.06 | 98 | 114 | 1.04 |
| 18(本発明) | 0 | 0 | 90 | 100 | 1.00 |
| 19(本発明) | 0 | 0 | 97 | 114 | 1.00 |
| 20(本発明) | 0 | 0 | 98 | 116 | 1.00 |
| 21(本発明) | 0 | 0 | 96 | 111 | 1.00 |
| 22(本発明) | 0 | 0 | 91 | 105 | 1.00 |
| 23(本発明) | 0 | 0 | 102 | 118 | 1.00 |
| 24(本発明) | 0 | 0 | 103 | 120 | 1.00 |
| 25(本発明) | 0 | 0 | 103 | 120 | 1.00 |
| 26(本発明) | 2 | 0.02 | 100 | 118 | 1.01 |
| 27(本発明) | 2 | 0.03 | 101 | 117 | 1.02 |
| 28(本発明) | 2 | 0.02 | 100 | 118 | 1.01 |
| 29(本発明) | 2 | 0.03 | 102 | 119 | 1.02 |
| 30(本発明) | 2 | 0.02 | 100 | 118 | 1.02 |
| 31(本発明) | 2 | 0.03 | 100 | 117 | 1.02 |
| 32(本発明) | 2 | 0.02 | 100 | 118 | 1.02 |
| 33(本発明) | 2 | 0.02 | 101 | 117 | 1.01 |
| 34(本発明) | 2 | 0.02 | 102 | 118 | 1.02 |

【0139】（5-2）STN型反射型液晶表示装置

I T O透明電極を設けたガラス板と、平坦なアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。2枚のガラス基板の電極側に、それぞれポリイミド配向膜（SE-150、日産化学（株）製）を形成し、ラビング処理を行った。6.0 μ mのスペーサを介して2枚の基板を

52

配向膜が向かい合うように重ねた。2つの配向膜のラビング方向は、60°の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の隙間に、液晶（ZLI-2977、メルク社製）を注入し、液晶層を形成した。この様にして、ツイスト角が240°、 $\Delta n d$ の値が791nmのSTN型液晶セルを作製した。I T O透明電極を設けたガラス基板の側に、内部拡散シート（IDS、大日本印刷（株）製）と、上記（1）～（4）で作製した偏光板を、この順序でそれぞれ粘着を介して、偏光板が最外層となるように貼り付けた。

【0140】作製した反射型液晶表示装置に、55Hzの矩形波電圧を印加した。黒表示2.0V、白表示2.5Vとして目視で評価を行ったところ、本発明では白表示においても黒表示においても、色味がなく、ニュートラルグレイが表示されていることが確認できた。次に測定器（E Z c o n t r a s t 1 6 0 D、E l d i m社製）を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、本発明ではいずれも正面からのコントラスト比が8以上であり、コントラスト比3となる視野角は、上下90°以上、左右105°以上で良好であった。また、表示むらもいずれも1.05以下と良好であった。さらに、上記2000サイクルのヒートサイクルテストでも密着不良は発生しなかった。

【0141】（5-3）VA型液晶表示装置

VA型液晶表示装置は下から順に、下側ガラス基板、絶縁膜、薄膜トランジスタ、反射板、下側配向膜、液晶、上側配向膜、I T O透明電極、オーバーコート層、カラーフィルター、上側ガラス基板からなる。I T O透明電極を設けたガラス基板と、微細な凹凸が形成されたアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。上側配向膜、下側配向膜にはそれぞれ垂直配向膜（RN783、日産化学（株）製）を用意し、ラビング処理を行った。1.7 μ mのスペーサを介して、2枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。2つの配向膜のラビング方向は、110°の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の隙間に、 $\Delta n = 0.08$ 、 $\Delta \epsilon = -4$ の液晶（メルク社製）を真空注入法により注入し、液晶層を形成した。このようにして、ツイスト角が45°、 $\Delta n d$ の値が135nmのVA型液晶セルを作製した。I T O透明電極を設けたガラス基板の側に、ガラス基板側から、延伸セルロースアセテートフィルム、市販の偏光膜（HLC2-5618HCS、（株）サンリツ製）、飽和ノルボルネン系樹脂フィルムの順となる様に、粘着剤を介して積層した。延伸セルロースアセテートフィルムと市販の偏光膜とを貼り合わせる際、前記偏光膜の吸収軸と延伸フィルムの遅相軸とが45度になるように貼り合わせた。本発明の偏光板を用いたものは、全て上下視野角160度以上、左右視野角160度以上の良好な視野角を得た。

【0142】同様に、VA型液晶セルを作製し、I T O

(28)

53

透明電極を設けたガラス基板の側に、本発明の偏光板をセルロースアセテートフィルム側がガラス基板側になるように、粘着剤を介して貼り付けた。本発明の偏光板を用いたものは、いずれも上下視野角160度以上、左右視野角160度以上の良好な視野角を得た。また、表示むらもいずれも1.05以下と良好であった。さらに、上記2000サイクルのヒートサイクルテストでも密着不良は発生しなかった。

【0143】(5-4) ECB型液晶表示装置

特開平11-316378号公報の実施例1に従い、第2透明支持体と偏光膜に代え本発明の偏光板を使用した。これを用いて特開平11-316378号公報の実施例6に従いECB型液晶表示素子を作成した。本発明を用いたものは、全て上下視野角120度以上、左右視野角115度以上の良好な視野角を得た。また、表示むらもいずれも1.05以下と良好であった。さらに、上記2000サイクルのヒートサイクルテストでも密着不良は発生しなかった。

【0144】(5-5) 反透過型製品への実装

サイバースョット(Sony社製)の液晶表示部の液晶セルの上側部分の偏光板、 $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板を剥がし、ガラス基板側から、本発明の偏光板をセルロースアセテートフィルムが上になるように粘着剤を介して積層した。本発明の偏光板を用いたものは、全て上下視野角120度以上、左右視野角115度以上の良好な視野角を得た。(5-6) 反射型液晶表示装置への実装
タッチパネル付き反射型液晶表示装置(シャープ社製、ザウルス)でタッチパネル/偏光板/光学補償フィルム/液晶セルの偏光板と光学補償フィルム部分を剥がして、本発明の偏光板に置き換えた。本発明の偏光板を用いたものはいずれも上下視野角120度以上、左右視野角115度以上の良好な視野角を得た。また、表示むらもいずれも1.05以下と良好であった。さらに、上記2000サイクルのヒートサイクルテストでも密着不良は発生しなかった。

【0145】(5-7) 有機ELを用いた表示装置

本発明の偏光板を特開2000-267097号公報に従い、観察者側から順に保護タック(最表面に反射防止機能層付き)/偏光板/有機EL素子/反射電極の構成とした。目視にてその色味の評価を実施したところ、特に黒表示時における着色が少なく、それによりコントラストが高く、視認性に優れることが確認できた。さらに、上記2000サイクルのヒートサイクルテストでも密着不良は発生しなかった。

【0146】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、長

54

期経時中および高温経時中に生じる密着不良および偏光度の低下が軽減された偏光板を提供することができる。また、本発明によれば、画像表示装置、特に液晶表示装置に適用した場合に、長期経時または高温経時によって偏光板に起因して生じる表示むらを軽減し得る偏光板を提供することができる。さらに本発明によれば、長期経時または高温経時によって偏光板に起因して生じる表示むらが軽減された画像表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に使用可能な偏光膜を作製するための延伸装置の一例を示す概略平面図である。

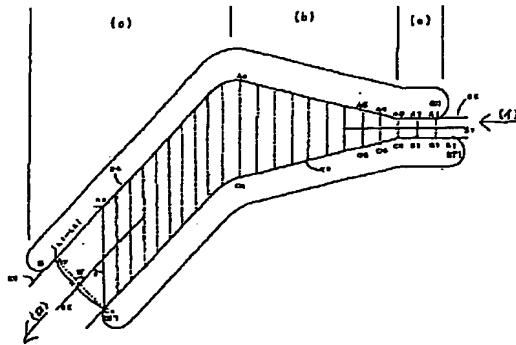
【図2】 本発明の偏光板を適用した反射型液晶表示装置の構成例を示す模式図である。

【符号の説明】

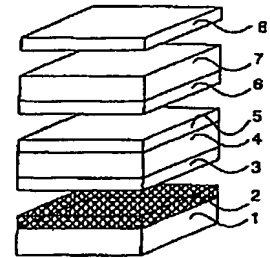
- (イ) フィルム導入方向
- (ロ) 次工程へのフィルム搬送方向
- (a) フィルムを導入する工程
- (b) フィルムを延伸する工程
- (c) 延伸フィルムを次工程へ送る工程
- A1 フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置(右)
- B1 フィルムの保持手段への噛み込み位置(左)
- C1 フィルム延伸の起点位置(左)
- Cx フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置(左)
- Ay フィルム延伸の終点基準位置(右)
- |L1-L2| 左右のフィルム保持手段の行程差
- W フィルムの延伸工程終端における実質幅
- θ 延伸方向とフィルム進行方向のなす角
- 21 導入側フィルムの中央線
- 22 次工程に送られるフィルムの中央線
- 23 フィルム保持手段の軌跡(左)
- 24 フィルム保持手段の軌跡(右)
- 25 導入側フィルム
- 26 次工程に送られるフィルム
- 27'、27 左右のフィルム保持開始(噛み込み)点
- 28'、28 左右のフィルム保持解除点
- 1 下基板
- 2 反射電極
- 3 下配向膜
- 4 液晶層
- 5 上配向膜
- 6 透明電極
- 7 上基板
- 8 本発明の偏光板

(29)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐多 博暁
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H049 BA03 BA25 BA27 BB11 BB19
BB22 BB33 BB43 BB51 BB62
BC03 BC14 BC21 BC22
2H091 FA08X FA11X FA16Y FB02
FB03 FB04 FB12 FC07 FC17
FC22 FC23 FD06 FD07 FD15
GA17 HA06 HA07 HA09 HA10
KA01 KA02 KA03 KA10 LA02
LA04 LA18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.